И. В. Шиндельмейзеръ.

Hochgeehrtem Herrn Professor Dr. C. Dehio vom Verf. überreicht

Нѣкоторые методы судебно-химическаго анализа.

(Съ рисунками и таблицей.)

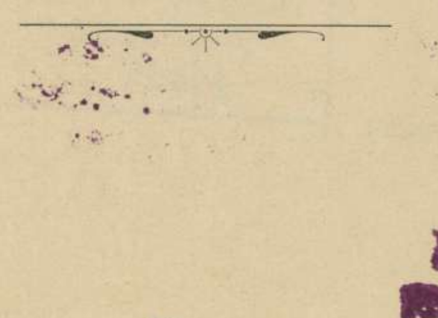


Юрьевъ.
Типографія К. Маттисена.
1904.

И. В. Шиндельмейзеръ.

Нѣкоторые методы судебно-химическаго анализа.

(Съ рисунками и таблицей.)



Юрьевъ.
Типографія К. Маттисена.
1904.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

Деканъ Чижъ.

Г. Юрьевъ, 2 апрѣля 1904 года.
№ 343.



Предисловіе.

Настоящее пособіе представляетъ собою лекціи, читанныя мною слушателямъ фармаціи Юрьевскаго Университета въ 1903 академическомъ году.

Поводомъ напечатанія послужило то обстоятельство, что многія данныя, помѣщенныя въ немъ, разбросаны въ различныхъ нѣмецкихъ и французскихъ журналахъ или руководствахъ, вслѣдствіе чего мало доступны, а между тѣмъ, какъ я думаю, могутъ быть полезны учащимся русскимъ фармацевтамъ и студентамъ медикамъ. При приведеніи литературныхъ данныхъ было обращено вниманіе преимущественно на такія работы и сочиненія, которыя имѣютъ характеръ монографіи или въ которыхъ подробно приведена литература разбираемаго вопроса.

Не приведены здѣсь физіологическія реакціи, потому что это относится къ компетенціи фармаколога или судебнаго медика, но не судебнаго химика.

Юрьевъ, апрѣль, 1904 г.

И. Шиндельмейзеръ.

Ядами называются такія неорганическія или органическія вещества, которыя при наружномъ или внутреннемъ употребленіи нарушаютъ здоровье живого организма, или же прекращаютъ его жизненность[1]). Открытіемъ такихъ веществъ во внутренностяхъ организма, въ пищѣ, рвотѣ, воздухѣ и т. п. занимается судебная химія: при этомъ изслѣдованіи пользуются почти тѣми же способами, какіе употребляются въ аналитической химіи, разумѣя при этомъ, что яды въ организмѣ находятся въ небольшомъ количествѣ и размѣщены въ большихъ массахъ органическихъ веществъ.

Передъ химическимъ анализомъ объектъ изслѣдованія нужно тщательно изслѣдовать какъ невооруженнымъ, такъ и вооруженнымъ глазомъ, и особое вниманіе слѣдуетъ обратить на окрашенныя частицы, а также на растительныя вещества, какъ напр.: корешки, листья, сѣмена, грибныя клѣтки и т. д. Вмѣстѣ съ этимъ необходимо опредѣлить реакцію испытуемаго вещества и его запахъ. Что посуда — чашки, стаканы, колбы, пробирки, а также щипцы и ножницы должны быть безупречной чистоты, — разумѣется само собою. Сказанное относится и къ реактивамъ.

---

1) Относительно объясненія, что такое ядъ, мы недалеко опередили J. J. Plenk'a, говорящаго въ введеніи своего сочиненія Toxicologia seu doctrina de Venenis (Vindobona 1785): Ens quod perexigua dosi, corpori humano ingestum aut extus applicatum, vi quadam periculari morbum gravem vel mortem causat, venenum seu toxicum auditur.

Открытіе ядовъ основано на ихъ химическихъ и физическихъ свойствахъ. Такъ, для полученія ядовитыхъ металловъ и металлоидовъ, мы, смотря по ихъ свойствамъ, разрушаемъ органическія вещества тѣмъ или другимъ способомъ. Летучія ядовитыя вещества, какъ органическія, такъ и неорганическія, мы отдѣляемъ перегонкою, глюкозиды же, алкалоиды и т. п. мы извлекаемъ изъ примѣсей спиртомъ, водою и т. п. и очищаемъ ихъ, имѣя въ виду конечную цѣль нашей задачи. — Тамъ, гдѣ приходится искать не одно только ядовитое вещество, а нѣсколько, притомъ часто различнаго химическаго свойства, мы дѣлимъ испытуемый нами объектъ на четыре части:

a) часть для открытія ядовитыхъ металловъ и металлоидовъ;
b) часть для открытія летучихъ, какъ органическихъ, такъ и неорганическихъ веществъ;
c) часть для открытія горькихъ веществъ, глюкозидовъ и алкалоидовъ;
d) часть для контрольнаго опыта.

Изслѣдовать по порядку на летучія вещества, алкалоиды и металлы одну и ту же часть испытуемаго вещества нераціонально, ибо, какъ показываетъ опытъ, цѣль этимъ не достигается. Позволительно такое изслѣдованіе только въ такомъ случаѣ, гдѣ количество веществъ весьма мало.

Какъ вещественныя доказательства отъ металлоидовъ и металловъ представляютъ ихъ сѣрнистыя соединенія — олово, мѣдь, ртуть, цинкъ, — отъ мышьяка и сурьмы — металлическіе налеты въ возстановительныхъ трубочкахъ, запаянныхъ по концамъ, — отъ барія и свинца представляются сѣрнокислыя или углекислыя соединенія. Отъ летучихъ веществъ часть перегона или въ запаянныхъ трубочкахъ, или въ хорошо закупоренныхъ маленькихъ бутылкахъ, а отъ алкалоидовъ, глюкозидовъ и горькихъ веществъ въ стеклянныхъ чашечкахъ, или въ хорошо закупоренныхъ цилиндрикахъ сухіе, чистые остатки, полученные послѣ испаренія растворителей, эфира, хлороформа и т. д. Вообще, вещественныя доказательства должны быть представлены въ такой формѣ, въ которой они меньше всего подвергаются измѣненію, и при которой не трудно съ ними сдѣлать провѣрочные опыты.

Реактивы.

Реактивы[1]), необходимые для судебно-химическаго анализа, передъ изслѣдованіемъ должны быть испытаны самымъ тщательнымъ образомъ; относительно ихъ не допустимо даже малѣйшее сомнѣніе. Предварительно не изслѣдованный реактивъ ни въ какомъ случаѣ не долженъ примѣняться для анализа, даже если онъ и поступилъ въ продажу какъ чистѣйшій.

Азотная кислота.

Обыкновенная и дымящаяся азотная кислота изслѣдуется на содержаніе металловъ вообще и мышьяка въ частности. 100 куб. ц. кислоты съ 10 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты выпариваютъ сначала на водяной банѣ, а потомъ на песчаной до появленія бѣлыхъ паровъ ангидрида сѣрной кислоты. Остатокъ разбавляютъ, послѣ охлажденія, водою и испытываютъ на мышьякъ въ приборѣ Марша, а часть насыщаютъ сѣроводородомъ и изслѣдуютъ на металлы и металлоиды, осаждаемые этимъ газомъ въ кислой средѣ; далѣе испытываютъ еще на металлы, осаждаемые сѣрнистымъ аммоніемъ и углекислымъ аммоніемъ.

Сѣрная кислота.

Въ сѣрной кислотѣ, употребляемой для судебно-химическихъ анализовъ, опредѣляется мышьякъ въ приборѣ Марша, пробой Гутцейта или Бетендорфа. Проба Гутцейта: 2 куб. ц. сѣрной кислоты разбавляютъ въ колбочкѣ 10 куб. ц. воды, прибавляютъ $^1/_{10}$n раствора іода до появленія желтаго окрашиванія, неисчезающаго при стояніи, и нѣсколько кусочковъ чистаго металлическаго цинка. Колбочку закрываютъ ватой, поверхъ которой кладутъ кусочекъ фильтровальной бумаги, смоченной крѣпкимъ растворомъ азотнокислаго серебра (1 : 1). Бумажка не должна окрашиваться ни въ желтый отъ образовавшагося двойнаго соединенія:

$$Ag_3 As + 3 Ag NO_3,$$

1) C. Krauch. Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Berlin. 3. Aufl. 1898.

ни въ бурый цвѣтъ. Послѣднее окрашиваніе обусловливается влагою, побурѣніе можно ускорять прибавленіемъ капли воды:

$$(Ag_3As + 3\,Ag\,NO_3) + 3\,H_2\,O = 6\,Ag + H_3\,As\,O_3 + 3\,H\,NO_3.$$

$$2\,(Ag_3As + 3\,Ag\,NO_3) + 3\,H_2\,O = 12\,Ag + As_2\,O_3 + 6\,HNO_3.$$

Болѣе быстро и рѣзко реакція на мышьякъ въ этой пробѣ получается, если вмѣсто воднаго раствора азотнокислаго серебра взять амміачный.

Аналогичная реакція получается и бумажкой, смоченной крѣпкимъ растворомъ сулемы.

Проба Бетендорфа: сѣрную кислоту разбавляютъ двойнымъ объемомъ воды и къ смѣси осторожно приливаютъ реактивъ Бетендорфа. На мѣстѣ прикосновенія этихъ двухъ жидкостей не должно въ продолженіе часа получиться бураго кольца или бураго окрашиванія. Бурое окрашиваніе зависитъ отъ выдѣленія мышьяка:

$$As_2\,O_3 + 3\,Sn\,Cl_2 + 6\,HCl = 2\,As + 3\,Sn\,Cl_4 + 3\,H_2\,O.$$

Нужно отмѣтить, что соединенія селена и теллура, встрѣчающіяся очень часто въ сѣрѣ и переходящія въ сѣрную кислоту, даютъ тоже бурое и иногда красное окрашиваніе. Испытуемая сѣрная кислота не должна содержать азотной кислоты или другихъ окислителей.

Реактивъ Бетендорфа приготовляется слѣдующимъ образомъ: хлористое олово смѣшиваютъ съ крѣпкой соляной кислотой до полученія кашицеобразной массы и пропускаютъ при охлажденіи газообразную соляную кислоту до превращенія въ густую жидкость и до сильнаго дыменія отъ хлористоводороднаго газа.

Соляная кислота.

Для соляной кислоты мы имѣемъ нѣсколько способовъ испытанія на чистоту. Особое вниманіе обращается на мышьякъ, такъ какъ въ техникѣ соляная кислота приготовляется не изъ чистой сѣрной кислоты и хлористаго натрія, а уже послѣдующимъ очищеніемъ соляной кислоты. Понятно, что удовлетворяться изслѣдованіемъ только на мышьякъ нельзя, потому что и остальные металлы и металлоиды въ силу случайности могутъ попасть туда. Испы-

таніе соляной кислоты производится пробой Марша, Гутцейта, реактивомъ Бетендорфа и пробой Рейнша. Послѣдняя состоитъ въ слѣдующемъ: блестящую красную мѣдную пластинку или сѣтку погружаютъ въ разведенную соляную кислоту и нагрѣваютъ на водяной банѣ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ, до получаса. Смотря по количеству мышьяка, мѣдь покрывается сѣрымъ налетомъ этого металлоида. Пластинку осторожно высушиваютъ между листами фильтровальной бумаги и нагрѣваютъ въ тугоплавныхъ трубочкахъ, запаянныхъ съ одного конца; при этомъ получается возгонъ ангидрида мышьяковистой кислоты. Но пробы эти мало убѣдительны, такъ какъ сѣрые налеты на мѣди получаются также отъ олова, сурьмы, свинца, ртути, сѣрнистой кислоты, селенистой кислоты, сѣрнистаго водорода и пр.

Убѣдительнѣе всего присутствіе мышьяка во всѣхъ кислотахъ открывается пробою Марша.

Хлорноватая кислота.

Хлорноватая кислота изслѣдуется также на мышьякъ и на металлы: около 100 куб. ц. хлорноватой кислоты разбавляютъ водою, къ раствору прибавляютъ постепенно чистую соляную кислоту и нагрѣваютъ на водяной банѣ до полнаго исчезновенія хлора: получающійся растворъ испытываютъ на присутствіе ядовъ.

Уксусная кислота.

Уксусная кислота изслѣдуется прежде всего на примѣсь сѣрнистой и сѣрной кислотъ, а потомъ на яды, осаждаемые сѣроводородомъ, а послѣ нейтрализаціей растворомъ соды на яды, осаждаемые сѣрнистымъ аммоніемъ или углекислымъ аммоніемъ.

Винная кислота.

Винная кислота не должна содержать въ себѣ металлоидовъ, металловъ и другихъ кислотъ, особенно слѣдуетъ обратить вниманіе на присутствіе свинца, мѣди, щавелевой и сѣрной кислотъ.

Хлорноватокислое кали.

При изслѣдованіи этой соли особенное вниманіе нужно обратить на цинкъ и барій, которые теперь встрѣчаются довольно часто въ этой соли, благодаря способамъ приготовленія. Хлорноватокислое кали для этой цѣли растворяется въ водѣ и разлагается на водяной банѣ чистою соляною кислотою. Растворъ нагрѣваютъ до полнаго удаленія хлора и затѣмъ изслѣдуютъ на мышьякъ и другіе яды. Для удаленія цинка изъ бертолетовой соли удобнѣе всего прибавить къ раствору ея аммiака и насытить чистымъ сѣроводородомъ, потомъ нагрѣть на водяной банѣ до исчезновенія запаха сѣроводорода, отфильтровать отъ сѣрнистаго цинка и кристаллизовать выпариваніемъ на водяной банѣ. Для удаленія барія растворъ нагрѣваютъ на водяной банѣ съ небольшимъ количествомъ раствора сѣрнокислаго калія.

Ѣдкое кали, ѣдкій натръ и углекислыя соединенія калія и натрія.

Щелочи усредняютъ разведенной соляной кислотой и изслѣдуютъ обычными реактивами на присутствіе металлоидовъ и металловъ.

Амміакъ.

Изслѣдуемый амміакъ насыщается сѣроводородомъ: черезъ 24 часа онъ не долженъ при стояніи давать помутнѣніе, а послѣ нейтрализаціи этого сѣроводородъ содержащаго амміака съ разбавленной соляной кислотой также не должно появляться помутнѣніе или окрашиваніе. При испареніи на водяной банѣ 100 куб. ц. амміака въ чашкѣ не должно получаться остатка или вещества съ запахомъ пиридиновыхъ соединеній.

Азотнокислый калій и натрій.

Опредѣленное количество этихъ солей выпаривается съ избыткомъ чистой разбавленной сѣрной кислоты сначала на водяной банѣ, а потомъ на песчаной до удаленія бурыхъ паровъ окисловъ азота и до появленія бѣлыхъ паровъ анги-

дрида сѣрной кислоты. Остатокъ, послѣ охлажденія, разбавляютъ водою и изслѣдуютъ на металлы и металлоиды.

О контролированіи чистоты реактивовъ, употребляемыхъ при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ.

Циркуляръ Министра Внутреннихъ Дѣлъ губернаторамъ 18 сентября 1903 г. № 1481.

Описаніе способа контролированія чистоты реактивовъ.

5 граммъ соды, 5 граммъ селитры, 20 граммъ бертолетовой соли, предназначенныхъ для судебно-химическихъ изслѣдованій, обливаются въ чашкѣ 75-ю граммами соляной кислоты, также предназначенной для судебно-химическихъ изслѣдованій. Смѣсь выпаривается на водяной банѣ досуха, послѣ чего къ остатку прибавляется мало-по-малу крѣпкая сѣрная кислота (предназначенная для судебно-химическихъ изслѣдованій) въ избыткѣ. Смѣсь нагрѣвается сначала на водяной банѣ, а затѣмъ на свободномъ огнѣ до тѣхъ поръ, пока сѣрная кислота начнетъ сильно дымить. По охлажденіи смѣси она разбавляется четвернымъ количествомъ перегнанной воды и снова кипятится до полнаго выдѣленія окисловъ азота. Полученный растворъ по охлажденіи вводится въ аппаратъ Марша. Если послѣ нагрѣванія Маршевой трубки въ теченіе получаса въ ней отложится едва замѣтное облачко, или трубка останется совершенно чистою, то реактивы слѣдуетъ считать пригодными.

Сѣроводородъ.

Удобнѣе всего для судебно-химическихъ цѣлей приготовить сѣроводородъ изъ сѣрнистаго барія или сѣрнистаго кальція и чистой соляной кислоты при помощи прибора Киппа или другого соотвѣтствующаго аппарата. Сѣрнистое желѣзо обыкновенно не чисто и содержитъ мышьякъ, очистить-же сѣрнистый водородъ отъ мышьяковистаго водорода весьма трудно.

Для очищенія сѣроводорода отъ мышьяка и сурьмы

служатъ методы Якобсона и Пфордта[1]). По Якобсону сѣроводородъ, содержащій мышьяковистый или сурьмянистый водородъ, пропускаютъ чрезъ U образную трубку, наполненую слоями стекляной ваты и порошка іода. Іодъ разлагаетъ мышьяковистый и сурьмянистый водородъ и продукты реакціи остаются въ трубкѣ:

$$As\,H_3 + 6\,I = As\,I_3 + 3\,HI.$$
$$Sb\,H_3 + 6\,I = Sb\,I_3 + 3\,HI.$$

Методъ Пфордта состоитъ въ томъ, что сѣрнистый водородъ и его загрязненія пропускаютъ чрезъ тугоплавкую стеклянную трубку, наполненную кусочками сѣрнистаго калія и нагрѣваемую до 350° С. Нагрѣтый сѣрнистый калій поглощаетъ также мышьяковистый и сурьмянистый водородъ:

$$2\,As\,H_3 + 3\,K_2\,S_3 = 2\,As\,S_3\,K_3 + 3\,H_2\,S.$$

Чистота сѣрнистаго водорода опредѣляется пропусканіемъ его сначала чрезъ крѣпкій растворъ ѣдкаго натра, а потомъ азотной кислоты. Растворомъ ѣдкаго натра поглощается только сѣрнистый и часть сурьмянистаго водорода, другая часть сурьмянистаго водорода и мышьяковистый водородъ переходитъ въ крѣпкую азотную кислоту; послѣднюю нагрѣваютъ какъ описано выше съ сѣрной кислотой и изслѣдуютъ въ приборѣ Марша.

Цинкъ.

Цинкъ долженъ быть совершенно свободенъ отъ фосфора и мышьяка; въ противномъ случаѣ онъ не годится для открытія фосфора по способу Дюсартъ-Блондло и мышьяка по способу Гутцейта и Марша.

Водородъ, полученный изъ 10 гр. цинка и 100 куб. ц. разбавленной сѣрной кислоты 1 : 3, не долженъ производить даже малѣйшее измѣненіе крѣпкаго воднаго раствора сулемы или азотнокислаго серебра. Въ востановительной трубкѣ Марша не долженъ получаться въ продолженіи часа налетъ.

Теперь въ техникѣ для аналитическихъ цѣлей химически

1) Подробная литература до 1893 г. о мышьякѣ въ сѣроводородѣ собрана въ Диссертаціи Aug. Grunau. Beitr. z. Gerichtlich. Chem. d. Arsen. Rostock 1893.

чистый цинкъ приготовляютъ сплавленіемъ зернистаго металлическаго цинка съ хлористымъ магніемъ. Мышьякъ улетучивается въ видѣ хлористаго соединенія, а магній остается почти нацѣло ввидѣ окиси. Рекомендуютъ также сплавлять зернистый цинкъ съ хлористымъ аммоніемъ.

Глицеринъ.

Киппенбергеръ рекомендуетъ глицеринъ, содержащій танинъ, для извлеченія алкалоидовъ и пр.; поэтому нужно обратить вниманіе на содержаніе въ немъ амидоподобныхъ соединеній и на соединенія основнаго характера, а также и на мышьякъ, который по всей вѣроятности находится въ глицеринѣ въ видѣ соединенія, похожаго на фосфорно-глицериновыя.

Этиловый спиртъ.

Послѣ испаренія съ соляной кислотой на водяной банѣ этиловый спиртъ не долженъ давать остатка. Такъ какъ всѣ продажные сорта спирта содержатъ вещества, имѣющія запахъ пиридина и дающія осадки съ такими реактивами, какъ растворъ танина, хлорной платины, хлорнаго золота, съ реактивомъ Майера и другими, то спиртъ очищаютъ перегонкой на водяной банѣ съ винной кислотой. Для открытія такого рода соединеній 100—150 куб. ц. спирта испаряютъ съ винной кислотой на водяной банѣ, растворяютъ въ водѣ и испытываютъ общими реактивами.

Амиловый спиртъ.

Подобно этиловому спирту, амиловый спиртъ содержитъ въ себѣ въ видѣ примѣси пиридиновыя соединенія. Для очищенія его повторно взбалтываютъ съ разбавленной сѣрной кислотой и высушиваютъ надъ окисью кальція. Точка кипѣнія не должна превышать 130° С.

Этиловый эфиръ.

Очищается этиловый эфиръ взбалтываніемъ съ водою, подкисленной сѣрной кислотой, высушиваніемъ надъ окисью кальція и послѣдующей перегонкой на водяной банѣ при 35° С.

Хлороформъ.

Для очищенія хлороформъ повторно взбалтываютъ съ водою, подкисленной сѣрной кислотой, потомъ съ слабымъ растворомъ поташа и наконецъ, послѣ высушиванія надъ хлористымъ кальціемъ, перегоняютъ.

Петролейный эфиръ.

Петролейный эфиръ, употребляемый при судебнохимическомъ анализѣ, не долженъ кипѣть выше 50° С. Онъ, какъ и самый чистый бензолъ, содержитъ различныя основныя вещества, сходныя съ пиридиновыми основаніями, по этому очищеніе его безусловно необходимо; производится оно такимъ же образомъ, какъ у этиловаго эфира.

Методы разрушенія органическихъ веществъ.

Соотвѣтственно химическимъ свойствамъ опредѣляемаго минеральнаго вещества, мѣшающія его открытію органическія тѣла можно разрушить сухимъ или мокрымъ путемъ. Тамъ, гдѣ подозрѣваютъ летучіе неорганическіе яды, мышьякъ или ртуть, разрушить сухимъ путемъ совсѣмъ не возможно, такъ какъ они при сильномъ нагрѣваніи особенно въ присутствіи угля улетучиваются. Открываются они исключительно мокрымъ путемъ. Кромѣ мышьяка и ртути можетъ улетучиваться при разрушеніи сухимъ путемъ еще и часть сурьмы, олова и цинка.

Разрушеніе органическихъ веществъ сухимъ путемъ.

Разрушеніе сухимъ путемъ, какъ выше сказано, примѣнимо только тамъ, гдѣ нѣтъ летучихъ ядовитыхъ веществъ: мышьяка, ртути и т. п. Въ присутствіи того или другого яда убѣждаются предварительною пробою. Часть размельченныхъ веществъ смѣшиваютъ съ водою въ жидкую кашицу, подкисляютъ сѣрной кислотой и въ эту смѣсь погружаютъ мѣдную пластинку. Чрезъ нѣкоторое время (1—4 часа) пластинку вынимаютъ и обмываютъ водою; если она покрылась

сѣрымъ налетомъ, то можно полагать, что испытуемое вещество содержитъ мышьякъ, сурьму, олово, или ртуть. Затѣмъ изслѣдуется самый налетъ, не содержитъ ли онъ этихъ металлоидовъ и металловъ (мышьякъ, олово, сурьма, ртуть). Предварительная проба даетъ ясные результаты лишь тамъ, гдѣ названные яды содержатся въ значительномъ количествѣ. Если вещество долго гнило, то мѣдныя пластинки могутъ покрываться чернымъ налетомъ отъ сѣрнистаго водорода. Если объектъ изслѣдованія содержитъ мѣдь, то желѣзная проволока въ смѣси, подкисленной соляной кислотой, покрывается тонкимъ слоемъ красной мѣди. Предварительно испытавъ данный объектъ, приступаютъ къ разрушенію сухимъ путемъ, производимому слѣдующимъ образомъ:

1. Испытуемое вещество выпариваютъ до суха на водяной банѣ и вносятъ небольшими порціями въ тигель, въ которомъ находится достаточное количество расплавленной селитры. Новое количество веществъ вносится только послѣ полнаго сгоранія перваго. Если сплавъ имѣетъ сѣрую окраску, то прибавляютъ еще немного селитры или азотнокислаго аммонія и снова сплавляютъ. Послѣ охлажденія, сплавъ растворяютъ сначала въ горячей водѣ, затѣмъ прибавляютъ сѣрной кислоты. Смѣсь выпариваютъ до появленія бѣлыхъ паровъ ангидрида сѣрной кислоты и послѣ охлажденія осторожно разбавляютъ водою. Въ растворѣ мы находимъ металлы въ видѣ сѣрнокислыхъ соединеній, въ осадкѣ же будутъ сѣрнокислый барій и сѣрнокислый свинецъ.

2. Изслѣдуемое вещество смѣшиваютъ съ равнымъ по вѣсу количествомъ азотной кислоты, уд. вѣс. 1,185 и нагрѣваютъ на водяной банѣ до полученія равномѣрной кашицеобразной массы: послѣднюю насыщаютъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали или натра, прибавляютъ еще небольшое количество азотнокислаго калія и послѣ полнаго высушиванія вносятъ малыми порціями въ накаленный тигель. Остатокъ извлекаютъ подкисленной горячей водою. Полученные послѣ разрушенія органическихъ веществъ сплавы въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ быть окрашены: окисями кадмія въ бурый, свинца въ красножелтый, цинка въ желтоватый, мѣди въ черный цвѣтъ.

Разрушеніе органическихъ веществъ мокрымъ путемъ.

Способъ Фрезеніуса и Бабо [1]).

Если размельченныя вещества весьма густы, ихъ разбавляютъ водою, вливаютъ въ объемистую колбу и приливаютъ въ нее достаточное количество крѣпкой соляной кислоты, приблизительно равный объемъ. Къ 100 гр. смѣси прибавляютъ около 3-хъ граммовъ бертолетовой соли и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Когда выдѣленіе хлора прекратится, прибавляютъ отъ времени до времени еще нѣкоторое количество или раствора, или кристаллической бертолетовой соли небольшими порціями въ промежуткахъ отъ 10—15 минутъ, пока не получится желтая прозрачная или мутная жидкость. Если отъ прибавленія бертолетовой соли хлоръ не выдѣляется, то слѣдуетъ прибавить новое количество соляной кислоты [2]).

Послѣ разрушенія хлоръ вытѣсняется посредствомъ воздушнаго насоса или угольной кислотой, или же нагрѣваніемъ на водяной банѣ. Къ желтой жидкости прибавляютъ горячую воду и фильтруютъ чрезъ мокрый фильтръ. На фильтрѣ могутъ оставаться, кромѣ трудно разрушаемаго жира и клѣтчатки, еще нѣкоторыя металлическія соединенія: хлористое серебро, сѣрнокислые свинецъ и барій, которые, будучи не растворимы или трудно растворимы въ соляной кислотѣ, не переходятъ въ фильтратъ. Хорошо промытый горячей водою остатокъ высушиваютъ вмѣстѣ съ фильтромъ и сжигаютъ въ тиглѣ. Золу смѣшиваютъ съ смѣсью селитры и углекислой соды въ равныхъ количествахъ и сплавляютъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, насыщаютъ для полнаго осажденія барія и свинца углекислотой и фильтруютъ. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не пере-

1) Кстати отмѣтимъ, что разрушеніе органическихъ веществъ хлоромъ было до Фрезеніуса и Бабо въ 1838 г. предложено Дюфлосомъ.

2) Разрушеніе ускоряется прибавленіемъ нѣсколькихъ кристалликовъ марганцевокислаго калія.

Темное окрашиваніе или помутнѣніе зависитъ, понятно, отъ многихъ причинъ; иногда жидкость не дѣлается свѣтлой даже послѣ очень долгой обработки, на это тогда не слѣдуетъ обращать вниманія, а приступить къ дальнѣйшему анализу.

стаетъ давать реакціи на сѣрную и соляную кислоту. Остатокъ — металлическое серебро, углекислые барій и свинецъ — растворяютъ въ нагрѣтой разбавленной азотной кислотѣ. Азотнокислый растворъ выпариваютъ почти до суха и изслѣдуютъ послѣ разбавленія съ водою на серебро, свинецъ и барій. Въ фильтратѣ (а) находятся всѣ металлы въ видѣ хлористыхъ соединеній и мышьякъ въ видѣ мышьяковой соли. Если разрушаемое вещество содержитъ спиртъ, эфиръ, хлороформъ или другія летучія вещества, то слѣдуетъ, во избѣжаніе сильной реакціи, удалить летучія вещества перегонкой, или выпариваніемъ на водяной банѣ.

Также слѣдуетъ предварительно убѣдиться, не имѣетъ ли испытуемое вещество сильно кислую реакцію; въ такомъ случаѣ кислоту усредняютъ растворомъ углекислаго натра.

Способъ Зонненшейнъ-Гессерихъ.

Этотъ способъ основывается также на окисленіи хлоромъ. Размельченное вещество нагрѣваютъ медленно на водяной банѣ въ чашкѣ или колбѣ съ небольшимъ количествомъ хлорноватой кислоты до разбуханія вещества и осторожно прибавляютъ малыми порціями соляную кислоту до полнаго разрушенія. Преимущество этого способа заключается въ томъ, что въ веществѣ не накопляется калійной соли, препятствующей своимъ большимъ количествомъ дальнѣйшему изслѣдованію. Анализъ производится послѣ разрушенія вещества, какъ по способу Фрезеніуса-Бабо.

Способъ Дениже[1]).

200 гр. размельченныхъ органическихъ веществъ смѣшиваютъ въ чашкѣ, объемомъ въ 2 литра, съ 200 куб. ц. крѣпкой азотной кислоты, 5 куб. ц. 2% раствора марганцевокислаго калія и смѣсь нагрѣваютъ на обыкновенной газовой горѣлкѣ. Чрезъ 1/4 или 1/2 часа обыкновенно вещество разлагается, и слизистая жидкость кипитъ равномѣрно.

Массу переливаютъ въ литровую чашку, обмывая первую чашку 100 куб. ц. нагрѣтой азотной кислоты и затѣмъ водою.

---

1) Denigès Journ. Pharm. Chim. 14, 241—246. 1901.

Все смѣшиваютъ, чашку накрываютъ большой воронкою и кипятятъ въ продолженіе двухъ часовъ. Для болѣе полнаго разрушенія Denigès совѣтуетъ нагрѣвать при маломъ огнѣ отъ 4—5 часовъ. Лишь только жидкость во время кипяченія начинаетъ бурѣть, прибавляютъ въ нее снова 10—15 куб. ц. азотной кислоты.

Послѣ такой обработки снимаютъ воронку, даютъ жидкости остыть и потомъ, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляютъ 100 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты. Во время прибавленія кислоты выдѣляются густые бурые пары, и сама масса начинаетъ бурѣть. Для просвѣтленія ея прибавляютъ нѣсколько разъ по 5 куб. ц. азотной кислоты и нагрѣваютъ 5—6 минутъ. Потомъ опять прибавляютъ три раза по 5 куб. ц. азотной кислоты, накрываютъ воронкой и, наконецъ, нагрѣваютъ до кипяченія сѣрной кислоты.

Къ кислому раствору приливаютъ изъ капилярной воронки 50—60 капель азотной кислоты, чрезъ каждыя 2—3 минуты, и повторяютъ это отъ 10 до 15 разъ, пока жидкость не сдѣлается свѣтло-желтой. Ее выпариваютъ до объема 10 или 15 куб. ц.; если нужно, прибавляютъ еще немного азотной кислоты и даютъ остывать. Остатокъ разбавляютъ 100 куб. ц. воды и кипятятъ до полнаго удаленія бурыхъ паровъ окисловъ азота. Въ результатѣ получается свѣтлая жидкость, готовая для дальнѣйшаго изслѣдованія.

По мнѣнію автора, этимъ способомъ разрушаются безъ исключенія всѣ органическія вещества, даже волосы и кости.

Методъ Паже.

Методъ C. J. Pagel[1]) представляетъ собою комбинацію методовъ Fyfe'a и Hehner'a Lieberman'a. Fyfe[2]) рекомендовалъ примѣнить сплавленный хлористый натръ и сѣрную кислоту, а Hehner — смѣсь хромовой кислоты съ сѣрной.

Pagel[3]) производитъ свою реакцію такъ: на 100 ч. ве-

1) Camille-Joseph Pagel, Thesè p. Nouveau procedè de destruction des matières organiques applicable en toxicologie 1900 Nancy.

2) Journal f. prakt. Chemie 55, 103.

3) Въ первый разъ Pagel примѣнилъ свой способъ для разрушенія глицерина, въ которомъ предполагался мышьякъ.

щества берется 30—40 ч. смѣси, состоящей изъ 2 ч. хлористаго натра и 1 ч. двухромокислаго калія или натрія. Вся операція производится въ тубулированной ретортѣ, въ отверстіе коей вставляется дѣлительная воронка, а шейка реторты соединяется съ тремя пріемниками. Первый пріемникъ хорошо охлаждается водою, во второмъ находится вода, а въ третьемъ 1% растворъ углекислаго калія. Реторта ставится на песчаную баню и въ нее прибавляютъ понемногу сѣрной кислоты. Смѣсь сама нагрѣвается; образующіеся желтые пары перегоняютъ слабымъ нагрѣваніемъ въ пріемникъ. Сѣрная кислота прибавляется до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ выдѣляться желтые пары, и вещество не начнетъ обугливаться; обыкновенно расходуется при этомъ отъ 40—50 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реакція протекаетъ слѣдующимъ образомъ:

$$Cr_2O_7Na_2 + 6H_2SO_4 + 4NaCl = 2CrO_2Cl_2 + 6NaHSO_4 + 3H_2O;$$
$$H_2SO_4 + NaCl = NaHS_4O_4 + HCl$$

CrO_2Cl_2 распадается въ пріемникѣ съ водою на $CrO_3 + 2HCl$

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Вмѣстѣ съ CrO_2Cl_2 образуется отъ угля сѣрнистый ангидридъ, и жидкость въ ретортѣ начинаетъ зеленѣть; тогда еще прибавляютъ нѣкоторое количество сѣрной кислоты и нагрѣваютъ почти до полной перегонки; въ остаткѣ находится незначительное количество угля, кислыя сѣрнокислыя соли калія или натрія и нерастворимое соединеніе сѣрнокислаго хрома. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи, послѣднее соединеніе окрашивается въ зеленый цвѣтъ и образуетъ, по мнѣнію Pagel, слѣдующее соединеніе:

$$(SO_4)_3Cr_2(SO_4Na_2)_3.$$

Въ пріемникѣ находится весь мышьякъ, почти вся сурьма и приблизительно $^9/_{10}$ ч. ртути. Остатокъ въ ретортѣ выщелачиваютъ водою, въ которую переходитъ мѣдь, оставшаяся ртуть, сурьма и цинкъ, а въ нерастворенномъ остаткѣ находится свинецъ и барій, въ видѣ сѣрнокислыхъ или хромокислыхъ соединеній.

2*

Способъ Вилье.

Villiers[1]) совѣтуетъ, для судебно-химической цѣли, разрушать органическія вещества разбавленными соляною (1 объемъ кислоты и 2—3 объема воды) и азотною кислотами въ присутствіи марганцевой соли и угля. Онъ замѣчалъ, что органическія вещества при его опытахъ распадались на окись углерода и азотъ.

При производствѣ такого рода опытовъ разрушаемыя вещества обливаютъ въ колбѣ разбавленною соляною кислотой; смѣсь нагрѣваютъ и прибавляютъ, черезъ воронку съ краномъ, небольшими количествами азотную кислоту и растворъ марганцевой соли; газоотводную трубочку погружаютъ въ стаканъ съ водою, а всю смѣсь во время реакціи слабо нагрѣваютъ.

Наши провѣрочные опыты показали, что методъ Villiers'а, для поставленныхъ цѣлей, является однимъ изъ лучшихъ. Особенно хорошіе результаты получались при слѣдующемъ ходѣ анализа. Къ 200 гр. различнаго рода органическихъ веществъ прибавлялись 150 куб. ц. разбавленной соляной кислоты (1 об. HCl уд. в. 1,19 и 2 об. H_2O) и 5 гр. хлористаго марганца. Смѣсь нагрѣвалась до 70°, до тѣхъ поръ, пока мясо не начинало разбухать (10—15 минутъ); затѣмъ приливались чрезъ воронку съ краномъ по каплямъ 30 куб. ц. разведенной азотной кислоты (равные объемы HNO_3 1,4 и H_2O), а газоотводная трубка погружалась въ колбочку съ водою, охлаждаемою льдомъ.

Относительно выдѣляющихся при этой операціи газовъ нужно сказать, что они состоятъ не исключительно только изъ углекислоты и азота, какъ говоритъ Villiers[2]), но въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ можно было убѣдиться изъ опытовъ, они содержатъ, хотя и въ небольшихъ количествахъ, синильную кислоту. Причины образованія этой кислоты пока еще не удалось выяснить.

1) Compt. rend. 124 pag. 1457. Destruction des matières organiques en toxicologie.

2) „Les gaz produits sont constitués par de l'acide carbonique et de l'azote presque purs".

Оцѣнка нѣкоторымъ новымъ способамъ разрушенія органическихъ веществъ была сдѣлана нами въ протоколахъ Общества Естеств. Юрьев. Универс. XII, 3, 401. 1900.

Самое разрушеніе происходитъ, если соблюдать осторожность, равномѣрно, при чемъ никогда не замѣчается такихъ бурныхъ явленій, какъ это имѣетъ мѣсто при способахъ Fresenius, Sonnenschein, Pagel и Gautier.

Общій ходъ анализа металлоидовъ и металловъ.

Полученные послѣ разрушенія мокрымъ или сухимъ путемъ растворы изслѣдуются слѣдующимъ образомъ. Жидкость, если она слишкомъ кисла, усредняютъ растворомъ углекислаго натра до слабокислой реакціи, нагрѣваютъ до 70° и насыщаютъ химически чистымъ сѣроводородомъ. Закупоренную колбу или стклянку оставляютъ на 24 часа. Послѣ стоянія жидкость должна пахнуть сѣрнистымъ водородомъ; если же этого запаха не ощущается, то она насыщается еще разъ этимъ газомъ. Осадокъ[1]), который появляется и тогда, если металлы и металлоиды не имѣются, собираютъ на маленькій фильтръ, промываютъ сначала водою, насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, а потомъ чистой перегнанной водой, пока протекающая вода не будетъ имѣть среднюю реакцію. Фильтратъ и промывная вода сливаются вмѣстѣ. Въ осадкѣ могутъ находиться сѣрнистыя соединенія мышьяка, сурьмы, олова, ртути, мѣди, свинца, кадмія и серебра; фильтратъ же можетъ содержать соединенія цинка, хрома, барія (d). Промытый сѣрнистый осадокъ обработывается на фильтрѣ нагрѣтымъ желтымъ сѣрнистымъ аммоніемъ до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не станетъ прозрачнымъ. Въ растворѣ находится въ видѣ сульфосолей мышьякъ, сурьма и олово (a). Остатокъ же, послѣ обработки сѣрнистымъ аммоніемъ, промываютъ водою и обливаютъ теплой разбавленной азотной кислотой. Послѣдняя растворяетъ свинецъ, мѣдь, кадмій и серебро (b), исключая ртути.

Фильтръ вмѣстѣ съ черным осадкомъ сѣрнистой ртути кладутъ въ маленькую фарфоровую чашечку, обливаютъ

1) Осадокъ состоитъ обыкновенно изъ сѣры и органическихъ соединеній, растворяющихся почти что нацѣло въ амміакѣ.

крѣпкой соляной кислотой, прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ бертолетовой соли, нагрѣваютъ до исчезновенія чернаго окрашиванія и выпариваютъ на водяной банѣ почти до суха. Смѣсь разбавляютъ водою, фильтруютъ и фильтратъ изслѣдуютъ на ртуть (c).

Растворъ сѣрнистаго аммонія (a).

Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Къ сухому остатку прибавляютъ крѣпкую азотную кислоту и выпариваютъ снова на водяной банѣ. Прибавки азотной кислоты и выпариваніе продолжаются до тѣхъ поръ, пока не получится желтый или безцвѣтный остатокъ. Къ остатку прибавляютъ смѣси, состоящей изъ одной части соды и двухъ частей азотнокислаго натра, и все это сплавляютъ[1]) — сплавъ Майера. — Сплавъ послѣ остыванія растворяютъ въ теплой водѣ и насыщаютъ его углекислотой, не подвергая предварительному фильтрованію. Растворъ отфильтровываютъ отъ осадка. Въ растворѣ находятся мышьяковыя соединенія натра, въ остаткѣ же, нерастворимомъ въ водѣ, окиси олова или метоловянокислый натръ и пиросурьмянокислый натръ. Иногда примѣшивается еще окись мѣди, такъ какъ незначительное количество сѣрнистой мѣди растворяется въ сѣрнистомъ аммоніи. Сплавленіе сѣрнистыхъ соединеній мышьяка, сурьмы и олова не только необходимо послѣ обработки съ азотной кислотой для отдѣленія другъ отъ друга, но и для полнаго разрушенія органическихъ веществъ, примѣшивающихся постоянно и не разлагаемыхъ однимъ только выпариваніемъ съ азотной кислотой. Окись олова и пиросурьмянокислый натръ смѣшиваютъ съ тройнымъ количествомъ синеродистаго калія и сплавляютъ подъ тягой. Сплавъ послѣ охлажденія извлекаютъ осторожно теплой водою, сурьма и олово находятся въ тиглѣ въ видѣ губчатой массы, или же въ видѣ металлическихъ зернышекъ.

1) Лучше всего произвести сплавленіе въ платиновомъ тиглѣ, хотя при этомъ незначительное количество платины растворяется. Фарфоровыя чашки портятся, въ сплавъ переходитъ кремневая кислота и алюминій, иногда можно въ этомъ сплавѣ даже найти мышьякъ.

Металоиды при нагрѣваніи обрабатываютъ крѣпкой соляной кислотой, — въ которой растворяется только олово. Растворъ олова сливаютъ, прибавляютъ царскую водку и нагрѣваютъ, чѣмъ достигается раствореніе сурьмы.

Растворъ въ азотной кислотѣ (b).

Азотнокислый растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Остатокъ, окрашенный въ случаѣ нахожденія мѣди въ синій цвѣтъ, растворяютъ въ водѣ и изслѣдуютъ одну часть на мѣдь амміакомъ, сѣрной кислотой — на свинецъ, соляной кислотой — на серебро, сѣрнистымъ водородомъ на кадмій. Опредѣливъ такимъ образомъ предварительно металлы, производятъ съ остальнымъ растворомъ частныя реакціи.

Растворъ (c).

Растворъ, полученный обработкой остатка, нерастворимаго въ разбавленной нагрѣтой азотной кислотѣ, посредствомъ бертолетовой соли и соляной кислоты или царской водки изслѣдуютъ на ртуть.

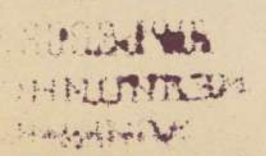
Изслѣдованіе раствора (d).

Фильтратъ и промывныя воды, полученные послѣ отдѣленія сѣрнистыхъ металловъ, сгущаютъ выпариваніемъ, усредняютъ амміакомъ и прибавляютъ уксусную кислоту или нагрѣваютъ слабо кислый растворъ съ уксуснокислымъ натромъ. Уксуснокислый растворъ насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ, при чемъ осаждается сѣрнистый цинкъ, а хромъ и барій, также и часть желѣза изъ органическихъ веществъ, остаются въ растворѣ. Сѣрнистый цинкъ, полученный при этомъ, обыкновенно окрашенъ въ темный цвѣтъ отъ примѣси сѣрнистаго желѣза и органическихъ веществъ. Для удаленія органическихъ веществъ и сѣрнистаго желѣза прокаливаютъ нечистый сѣрнистый цинкъ въ фарфоровой чашкѣ, прибавляя немного азотнокислаго натрія, остатокъ растворяютъ, при нагрѣваніи (до полнаго удаленія окисловъ азота), въ разбавленной сѣрной кислотѣ, усредняютъ растворомъ соды и нагрѣваютъ съ уксуснокислымъ натріемъ, при чемъ оса-

ждается желѣзо. Осадокъ отъ желѣза отфильтровываютъ, насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ, при чемъ въ осадкѣ получается чистый сѣрнистый цинкъ. Барій осаждаютъ разбавленной сѣрной кислотой и отфильтровываютъ. Фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ, усредняютъ содой, прибавляютъ селитру и сплавляютъ. Если въ растворѣ находится хромъ, то сплавъ окрашивается въ желтый цвѣтъ отъ образующейся хромовой соли. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, насыщаютъ соляной кислотой до слабо кислой реакціи и прибавляютъ растворъ хлористаго барія. Послѣ нагрѣванія отфильтровываютъ осѣвшій сѣрнокислый барій, прибавляютъ уксуснокислый натрій и нагрѣваютъ; тогда осаждается желтый хромокислый барій. Обыкновенно примѣшивается къ хромокислому барію еще и нѣкоторая частица фосфорнокислаго барія, которую можно удалить промываніемъ холодной 10% уксусной кислотою.

Очень часто для открытія металловъ, осаждаемыхъ не сѣроводородомъ въ кислой средѣ, а сѣрнистымъ аммоніемъ или углекислымъ аммоніемъ въ щелочной средѣ, т. е. металловъ 3 и 2 группы, мы пользовались слѣдующимъ способомъ: Жидкость, получающаяся послѣ разрушенія вещества безразлично хлоромъ или азотною кислотою, фильтруется; чрезъ нее пропускается токъ сѣрнистаго водорода (для осажденія металловъ и металлоидовъ 5 и 4 группъ); почти каждый разъ образующійся осадокъ (и тогда если соединенія 4 и 5 группъ не имѣются) отфильтровывается черезъ 24 часа, а фильтратъ выпаривается до суха въ чашкѣ на водяной банѣ. Къ остатку, смотря по количеству вещества, прибавляютъ отъ 10 до 50 куб. ц. крѣпкой азотной кислоты и выпариваютъ на водяной банѣ. Если окажется нужнымъ, то эта операція производится еще нѣсколько разъ. Остатокъ смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ безводной соды, переносятъ въ объемистый косо поставленный тигель и медленно нагрѣваютъ на обыкновенной газовой горѣлкѣ. Сплавъ послѣ охлажденія растворяютъ въ водѣ, не фильтруя переливаютъ въ колбу и насыщаютъ углекислотой; послѣ насыщенія нагрѣваютъ до слабаго кипѣнія, которое поддерживаютъ въ теченіе 10—15 минутъ. Послѣ фильтраціи какъ осадокъ на фильтрѣ, такъ и растворъ изслѣдуютъ на цинкъ, хромъ и барій, или же на всѣ металлы этихъ группъ вообще.

Осадокъ промываютъ, понятно, тщательно горячей водою и потомъ растворяютъ или въ разбавленной соляной, или въ уксусной кислотахъ. Обыкновенно въ немъ находятся весь искомый барій, цинкъ, хромъ; первоначальныя фосфорнокислыя и сѣрнокислыя соединенія при сплавленіи разложились, а образовавшійся сѣрнокислый и фосфорнокислый натръ перешли въ фильтратъ.



При обыкновенномъ насыщенiи кислаго раствора амміакомъ и осажденiи сѣрнистымъ аммонiемъ въ осадкѣ въ громадномъ количествѣ заключаются въ видѣ хлопьевъ также и органическія вещества, не подвергшiяся разрушенiю, кромѣ того они окрашены въ черный цвѣтъ. Эти вещества затрудняютъ анализъ, жидкость протекаетъ чрезъ фильтръ мутною, кромѣ того въ этихъ растворахъ остаются нѣкоторыя количества металловъ, не осаждаемыхъ сѣрнистымъ аммонiемъ и амміакомъ. Съ другой стороны барій и стронцій, также и желѣзо, при насыщенiи амміакомъ осаждаются въ видѣ фосфорнокислыхъ соединеній и затрудняютъ анализъ.

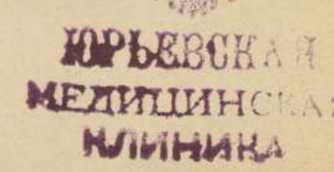
Мышьякъ As.

Въ судебной химiи самую важную роль играетъ ангидридъ мышьяковистой кислоты и различныя его соединенiя.

Ангидридъ мышьяковистой кислоты, или бѣлый мышьякъ (As_2O_3). Въ торговлѣ онъ встрѣчается въ видѣ фарфоровиднаго или стекловиднаго мышьяка, первый кристаллическій, а второй аморфный. Онъ при накаливанiи улетучивается. Если накаливать въ запаянной съ одного конца трубкѣ, то въ холодномъ концѣ отлагается мышьяковистый ангидридъ въ октаедрахъ и тетраедрахъ. На вкусъ онъ сладкій. Трудно растворяется въ водѣ, очень мало въ этиловомъ спиртѣ, легче въ амиловомъ спиртѣ, глицеринѣ и соляной кислотѣ. Очень легко онъ растворяется въ щелочахъ и въ растворахъ углекислыхъ солей калія и натрія, образуя соли.

Для предварительной пробы можно пользоваться способомъ, предложеннымъ Рейншомъ: измельченное вещество подкисляютъ чистой соляной кислотой, опускаютъ мѣдную пластинку и слабо нагрѣваютъ на водяной банѣ въ продолженiи 3—6 часовъ. Мѣдная пластинка, покрытая сѣрымъ налетомъ мышьяка, хорошо вытирается фильтровальной бумагой и нагрѣвается въ тонкой трубочкѣ: въ холодной половинѣ трубочки получается бѣлый кристаллическій налетъ мышьяковистой кислоты.

При смѣшенiи раствора мышьяковистой кислоты, или раствора соли этой кислоты, съ двойнымъ объемомъ реактива Бетендорфа получается бурое окрашиванiе, вслѣдствiе выдѣленiя металлическаго мышьяка:



$$As_2O_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = 2\,As + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Мышьяковистая кислота, будучи нагрѣта съ углемъ въ вытянутой стеклянной трубочкѣ, возстанавливается въ металлическій мышьякъ, который въ видѣ сѣраго налета отлагается на холодныхъ стѣнкахъ трубочки.

Органическія вещества разрушаютъ хлоромъ по способу Фрезеніуса-Бабо или по Вилье. Послѣ выдѣленія хлора чрезъ жидкость пропускаютъ химически чистый сѣрнистый водородъ и даютъ стоять 24 часа. Если жидкость не пахнетъ сѣрнистымъ водородомъ, то ее снова насыщаютъ этимъ газомъ. Полученный осадокъ промываютъ сначала водой, насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, а потомъ чистой водой.

Промытый осадокъ растворяютъ или въ крѣпкомъ аммiакѣ, или въ сѣрнистомъ аммоніи. Растворъ выпариваютъ досуха въ маленькой чашечкѣ и прибавляютъ нѣсколько куб. ц. крѣпкой чистой азотной кислоты. Прибавленіе кислоты повторяется нѣсколько разъ, пока остатокъ окрасится въ желтый цвѣтъ или сдѣлается безцвѣтнымъ, и отъ прибавленной капли азотной кислоты перестанутъ выдѣляться бурые пары.

Къ такому остатку прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкаго натра и смѣси, приготовленной изъ 1 ч. безводной соды и 2 ч. азотнокислаго натра. Всю эту смѣсь нагрѣваютъ до сплавленія въ фарфоровомъ тиглѣ, или лучше въ платиновой чашечкѣ. Этимъ же способомъ отдѣляютъ мышьякъ отъ сурьмы и олова. Въ сплавѣ содержится мышьякъ въ формѣ мышьяковокислаго натра, сурьма въ видѣ пиросурьмянокислаго натра и олово въ видѣ метоловянокислаго натра и въ видѣ окиси. Сплавъ растворяютъ въ теплой водѣ, насыщаютъ углекислотой и фильтруютъ чрезъ небольшой фильтръ. Фильтръ промываютъ водою. Промывныя воды соединяютъ съ фильтратомъ. Къ собранной жидкости прибавляютъ крѣпкую чистую сѣрную кислоту и нагрѣваютъ тоже въ платиновой чашкѣ сначала на водяной, а потомъ на песчаной банѣ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться бурые пары, и появятся густые бѣлые пары ангидрида сѣрной кислоты. По охлажденіи къ сплаву осторожно прибавляютъ холодную воду и изслѣдуютъ на мышьякъ.

Методъ Маршъ-Берцеліуса.

Приборъ Марша состоитъ изъ колбы, емкостью въ 200 гр., въ горлышкѣ которой плотно вставлены пробки съ тремя отверстіями; онъ можетъ состоять также изъ вульфовой стклянки (W) съ тремя отверстіями. Въ одно отверстіе вставляется согнутая трубочка, доходящая почти до дна колбы и служащая для отсасыванія излишней жидкости; во второе помѣщается воронка съ краномъ или вельтеровская воронка, шейка которой доходитъ также почти до дна, а чрезъ третье отверстіе проходитъ стеклянная трубочка, согнутая подъ прямымъ угломъ. Къ послѣдней трубочкѣ прикрѣплена каучуковой смычкой сушильная трубочка (A), въ передней части которой вложены кусочки ѣдкаго кали для поглощенія сѣрной кислоты, унесенной вмѣстѣ съ газами, а остальная часть трубки наполнена хлористымъ кальціемъ. Сурьмянистый водородъ также разлагается отъ ѣдкаго калія, который чернѣетъ; были сдѣланы наблюденія, что нѣкоторыя количества мышьяковистаго водорода подвергаются тоже отъ ѣдкаго калія разложенію [1]). Къ хлоркальцевой трубкѣ передъ реакціей присоединяютъ вытянутую на нѣсколькихъ мѣстахъ (a_1, a_2, a_3) трубку изъ тугоплавкаго стекла.

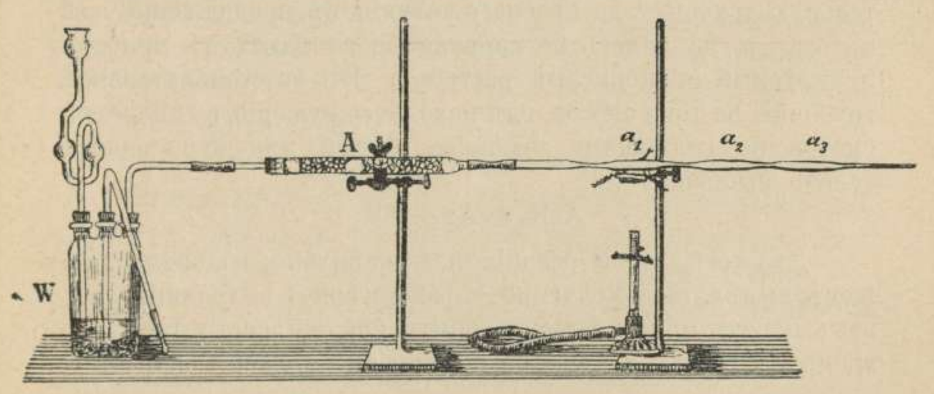


Рис. 1.

Реакція Марша основывается на томъ, что различныя соединенія мышьяка, какъ то: мышьяковистая кислота, мышья-

1) Kühn u. Saeger. Ber. d. deut. chem. Gesells. **23**, 1799. 1890.

ковая кислота и ихъ соли съ водородомъ in statu nascendi образуютъ мышьяковистый водородъ, а послѣднiй при сильномъ нагрѣванiи распадается на металлическiй мышьякъ и водородъ:

$$As_2O_3 + 12\,H = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O.$$
$$AsH_3 = As + 3\,H.$$

Въ колбу кладутъ 20 гр. химически чистаго металлическаго цинка и приливаютъ 100 куб. ц. разбавленной чистой сѣрной кислоты (1 : 3). Такъ какъ водородъ при чистыхъ реактивахъ выдѣляется медленно, то вливаютъ нѣсколько капель завѣдомо чистаго раствора сѣрнокислой мѣди[1]) или хлорной платины. Но никогда не слѣдуетъ прибавлять хлорную платину, когда уже прилита испытуемая жидкость. Вѣрнѣе передъ опытомъ требуемое количество чистаго раздробленнаго цинка взбалтыватьсъ растворомъ хлористой платины (1 : 1000). На 20 гр. цинку достаточно брать 50 куб. ц. такого раствора, разбавивъ предварительно еще 50 куб. ц. воды. Также точно можно поступить и съ растворомъ сѣрнокислой мѣди, взявъ тоже разбавленный растворъ. Когда, приблизительно чрезъ 15 минутъ, весь воздухъ изъ прибора вытѣсненъ водородомъ, то нагрѣваютъ вытянутую возстановительную трубочку до краснаго каленiя въ продолженiи часа и, если тогда налетъ не появляется, вливаютъ въ приборъ испытуемый сѣрнокислый растворъ. Въ возстановительной трубочкѣ на томъ мѣстѣ, гдѣ находится суженiе, выдѣляется, смотря по количеству мышьяка, сѣрый или буро-черный налетъ мышьяка.

$$AsH_3 = As + 3\,H.$$

Для того, чтобы реакцiя шла правильно, водородъ долженъ выдѣляться медленно и равномѣрно; выходящiй газъ какъ передъ прибавленiемъ испытуемой жидкости, такъ и во время реакцiи, т. е. накаливанiя трубки, долженъ быть абсо-

---

1) A. Gautier [Bull. Soc. chim. (3) **27**, 1030—1034. 1902. Paris] рекомендуетъ видоизмѣненный приборъ Марша, на который мы здѣсь указываемъ. По мнѣнiю Gautier мѣдныхъ солей при пробѣ Марша нужно избѣгать.

T. E. Thorpe (Proceed. Chem. Soc. **19**, 183—185. 1903) совѣтуетъ выдѣлить водородъ и мышьяковистый водородъ электролитическимъ путемъ, въ особомъ приборѣ.

лютно сухой, въ возстановительной трубкѣ никогда не должна замѣчаться влага. Колба или вульфовая стклянка не должна быть нагрѣта, а если она нагрѣвается, то ставятъ ее въ холодную воду, въ которую кладутъ кусочки льда. Сама испытуемая жидкость не должна содержать окислителей, напр. азотную кислоту, а также вещества, которыя могутъ разлагать или симулировать мышьяковистый водородъ, напр. сѣроводородъ или углеродныя соединенія въ цинкѣ.

Металлическій налетъ мышьяка легко улетучивается, не расплавляясь при нагрѣваніи.

Мышьяковистый водородъ сгораетъ при сжиганіи синимъ пламенемъ въ мышьяковистую кислоту. Если внести въ пламя холодную фарфоровую пластинку, то послѣдняя, вслѣдствіе неполнаго сгоранія, покрывается налетомъ металлическаго мышьяка.

$$2\,AsH_3 + 6\,O = As_2O_3 + 3\,H_2O.$$
$$2\,AsH_3 + 3\,O = 2\,As + 3\,H_2O.$$

Металлическіе налеты, полученные въ возстановительныхъ трубочкахъ или на фарфоровыхъ пластинкахъ, растворимы въ нагрѣтой азотной кислотѣ и холодномъ растворѣ хлорноватистаго натрія.

Мышьяковистый водородъ [1]) при пропусканіи чрезъ растворъ азотнокислаго серебра (1 : 19) возстановляетъ металлическое серебро и окисляется въ мышьяковистую кислоту, которая остается въ растворѣ:

$$12\,AgNO_3 + 3\,H_2O + 2\,AsH_3 = As_2O_3 + 12\,Ag + 12\,HNO_3.$$

Мышьяковистый водородъ окрашиваетъ фильтровальную бумажку, смоченную въ крѣпкомъ растворѣ азотнокислаго серебра (1 : 1), въ желтый цвѣтъ — края пятна бурѣютъ.

Въ этомъ случаѣ мышьяковистый водородъ образуетъ

1) Какъ было доказано нами при пробѣ Марша, селенистая кислота не даетъ съ мышьякомъ соединенія, какъ это говоритъ Давыдовъ, но, возстановляясь въ селенъ, образуетъ плотные покровы на цинкѣ и такимъ образомъ препятствуетъ выдѣленію водорода. Послѣ полнаго возстановленія селенистой кислоты въ селенъ начинаетъ выдѣляться и мышьяковистый водородъ. Schindelmeiser. Verhalt. d. selenig. Säure. b. d. Marschprb. Zeitschrift für öffent. Chem. 306. 1902. Давыдовъ. Фармацевтъ. 1—10, 1895.

двойное соединеніе мышьяковистаго серебра съ азотнокислымъ серебромъ. Отъ прибавленной капли воды желтое пятно чернѣетъ, при чемъ соединеніе разлагается, выдѣляя металлическое серебро:

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 = (Ag_3As + 3\,AgNO_3)\,3\,HNO_3.$$

$$Ag_3As + 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 3\,HNO_3.$$

Методъ Фрезеніуса и Бабо [1]).

Сѣрнистый мышьякъ растворяютъ въ амміакѣ и выпариваютъ съ небольшимъ количествомъ соды до суха. Къ сухому остатку прибавляютъ 8 частей смѣси, составленной изъ 1 ч. синеродистаго калія и 3 ч. безводной углекислой соды. Смѣсь помѣщаютъ въ фарфоровую лодочку и ставятъ въ тугоплавкую стеклянную трубочку, вытянутую въ тонкій конецъ. Къ широкому концу трубки прикрѣпляютъ вульфовую стклянку съ сѣрной кислотой и аппаратъ Киппа, наполненный мраморомъ и соляной кислотой. Сначала постепенно нагрѣваютъ трубочку, медленно пропуская струю сухой углекислоты; когда влага улетучилась изъ трубки, тогда сильно нагрѣваютъ мѣсто, гдѣ находится лодочка, продолжая пропускать углекислоту. Возстановленный металлическій мышьякъ отлагается въ видѣ налета въ суженномъ концѣ трубки:

$$As_2S_3 + KCN = As_2 + 3\,KCNS.$$

$$As_2O_3 + 3\,KCN = As_2 + 3\,KCNO.$$

Этотъ способъ во многомъ уступаетъ по своимъ достоинствамъ способу Марша. Во первыхъ, синеродистый калій долженъ быть абсолютно сухимъ, въ противномъ случаѣ выдѣляющаяся во время накаливанія вода не даетъ хорошо образоваться зеркалу; синеродистый же калій высыхаетъ въ эксикаторѣ весьма медленно, при этомъ еще разлагается.

Во вторыхъ, смѣсь должна быть въ большомъ избыткѣ, иначе улетучивается часть мышьяковистаго соединенія. Наконецъ, во время накаливанія, въ особенности въ первые моменты, выдѣляется ядовитая синильная кислота въ большомъ количествѣ, что также нужно принять во вниманіе.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie **20**, 522, 1881.

Способъ Готье.

Въ своемъ способѣ въ качествѣ реактива Готье[1]) пользуется гидратъ-окисью желѣза. 100 гр. сѣрнокислой закиси желѣза растворяютъ въ смѣси изъ 500 гр. дестиллированной воды и 25 гр. чистой сѣрной кислоты, насыщаютъ растворъ сѣроводородомъ для возстановленія въ закись примѣшанной окиси и для удаленія металловъ, осаждаемыхъ сѣрнистымъ водородомъ. Растворъ послѣ кипяченія фильтруютъ и окисляютъ 28 гр. крѣпкой чистой азотной кислоты. Изъ этого раствора аммiакомъ осаждаютъ гидратъ окиси желѣза, осадокъ тщательно промываютъ водою и растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ на холоду.

Но такъ какъ желѣзо содержитъ въ себѣ еще слѣды мышьяка, то растворъ сѣрнокислой окиси желѣза оставляютъ еще на 2 дня стоять съ чистымъ цинкомъ, послѣ чего нагрѣваютъ его до кипяченія, чтобы удалить мышьякъ въ видѣ мышьяковистаго водорода. Возставленный растворъ опять окисляютъ небольшимъ количествомъ азотной и сѣрной кислотъ, осаждаютъ избыткомъ аммiака гидратъ окиси желѣза, при чемъ гидратъ окиси цинка растворяется аммiакомъ. Хорошо промытый осадокъ растворяютъ въ холодной сѣрной кислотѣ и разбавляютъ водою до такой концентрацiи, чтобы въ литрѣ раствора содержалось 30 гр. окиси желѣза: 100 куб. ц. такого раствора еще въ состоянiи осаждать $^{5}/_{10000}$ мгр. мышьяка[2]).

Крѣпкiя кислоты и крѣпкiя щелочи усредняютъ; сѣрнистую кислоту, сѣроводородъ и вообще возстановители предварительно окисляютъ посредствомъ азотной кислоты. Для своихъ цѣлей Готье органическiя вещества разрушаетъ нагрѣванiемъ ихъ съ азотной и сѣрной кислотою. Остатокъ послѣ разрушенiя органическаго вещества разбавляютъ горячей водою, фильтруютъ и нейтрализуютъ послѣ охлажде-

---

1) Gautier. Compt. rend. d. l' acad. **137**, 158—63. 1903. и Bull. Soc. Chim. (3) **27**, 1030—1034. 1902.

2) Что соединенiя мышьяка съ гидратъ-окисью желѣза даютъ осадки, извѣстно давно; въ фармацiи какъ противоядiе при отравленiяхъ съ мышьякомъ рекомендуютъ свѣже осажденную гидратъ-окись желѣза подъ названiемъ противоядiя Фукса.

нія до слабокислой реакціи. Прибавляютъ къ раствору окисную соль желѣза до полученія реакціи съ растворомъ желтой кровяной соли, отфильтровываютъ отъ осадка и прибавляютъ къ фильтрату 5 куб. ц. реактива, нагрѣваютъ до кипяченія и усредняютъ амміакомъ. Осадокъ растворяютъ въ смѣси изъ азотной кислоты и сѣрной и нагрѣваютъ до полнаго удаленія паровъ азотной кислоты[1]), послѣ чего остатокъ разбавляютъ водою и изслѣдуютъ въ приборѣ Марша.

Въ другомъ мѣстѣ Готье совѣтуетъ мышьякъ осаждать изъ жидкости, полученной послѣ разрушенія объекта изслѣдованія сѣрнистымъ водородомъ; сѣрнистый мышьякъ растворить на фильтрѣ 5% растворомъ углекислаго аммонія; амміачный растворъ выпарить на водяной банѣ до суха, прибавить крѣпкую сѣрную кислоту и нагрѣвать растворъ такъ долго съ азотной кислотой, пока онъ не будетъ безцѣтнымъ, и тогда изслѣдовать въ приборѣ Марша.

Отмѣтимъ здѣсь, что Готье неоднократно въ различныхъ мѣстахъ рекомендуетъ различные способы разрушенія органическихъ веществъ и выдѣленія мышьяка.

Открытіе мышьяка въ пивѣ и тому подобныхъ жидкостяхъ по Бернтропу[2]).

Къ одному литру пива прибавляютъ нѣсколько капель брома, взбалтываютъ и оставляютъ на 12 часовъ. Потомъ насыщаютъ избыткомъ амміака и прибавляютъ 5 куб. ц. насыщеннаго раствора фосфорнокислаго натра, 10 куб. ц. магнезіальной смѣси, послѣ чего оставляютъ на 24 ч. въ тепломъ мѣстѣ. Отфильтровываютъ черезъ твердый фильтръ и промываютъ два раза разбавленнымъ амміакомъ (1:3). Остатокъ на фильтрѣ растворяютъ въ 50—100 куб. ц. нагрѣтой

1) Нужно сказать, что простымъ нагрѣваніемъ осадка съ сѣрной и азотной кислотами не достигается разрушеніе органическихъ веществъ, примѣшивающихся къ осадку съ мышьякомъ, а примѣсь органическихъ веществъ можетъ и въ возстановительной трубкѣ симулировать мышьякъ. Todeschini и Tarugi оспаривали точность способа Gautier и рядомъ опытовъ доказали, что почти $^1/_3$ взятаго мышьяка при анализѣ теряется. (A. Gautier Bull. Sol. Chim. (3) **29**, 639—643. 1903. Paris.)

2) Zeitsch. f. analyt. Chem. **41**, 11—13. 1902.

разведенной сѣрной кислоты (1:8). Растворъ вливаютъ въ ту же самую стклянку, въ которой производилось и осажденіе, затѣмъ всю жидкость переливаютъ въ Кельдальевую колбу, куда прибавляется небольшое количество азотной кислоты; колбу нагрѣваютъ до появленія паровъ ангидрида сѣрной кислоты. Послѣ этого растворъ разбавляется водою и подвергается изслѣдованію или въ приборѣ Марша, или по способу Гутцейта.

Открытіе мышьяка въ обояхъ, тканяхъ, краскахъ и т. д.

Способъ Флека[1]).

Испытуемые обои или ткани разрѣзаютъ на мелкія части и нагрѣваютъ въ продолженіе 20 часовъ съ 50—100 куб. ц. 25% сѣрной кислоты. Если краски по истеченіи этого времени не растворились, то прибавляютъ отъ 3—5 куб. ц. азотной кислоты уд. вѣс. 1,24. Жидкость фильтруется, фильтръ хорошо промываютъ водою; фильтратъ разбавляютъ до 200 куб. ц. Если къ жидкости была прибавлена азотная кислота, то фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ до появленія бѣлыхъ паровъ ангидрида сѣрной кислоты и, послѣ охлажденія, разбавляютъ водою. Разбавленный растворъ вливаютъ въ приборъ Марша, каждые полчаса по 20 куб. ц. Если послѣ прибавленія первыхъ 40 куб. ц. испытуемой жидкости въ возстановительной трубкѣ получается зеркало мышьяка, то изъ остального количества осаждаютъ сѣроводородомъ сѣрнистый мышьякъ, промываютъ его водою, спиртомъ и сѣроуглеродомъ до удаленія сѣры, затѣмъ растворяютъ въ аммiакѣ и уже изъ аммiачнаго раствора снова осаждаютъ его разведенной чистой сѣрной кислотой; послѣ высушиванія взвѣшиваніемъ опредѣляютъ количество сѣрнистаго мышьяка. Если вѣсъ сѣрнистаго мышьяка больше 5 миллигр., то онъ окисляется азотной кислотой; растворъ азотной кислоты выпариваютъ на водяной банѣ до суха (послѣ прибавленія воды выпариваніе повторяютъ нѣсколько разъ до полнаго удаленія азотной кислоты, въ противномъ случаѣ опредѣленіе будетъ не вѣрно), разбавляютъ 20 куб. ц. воды, прибавляютъ

1) Repert. d. analyt. Chemie 3, 17. 1883.

10 куб. ц. крѣпкой сѣрнистой кислоты для возстановленія мышьяковой кислоты въ мышьяковистую, нагрѣваютъ на водяной банѣ до удаленія запаха сѣрнистой кислоты и опредѣляютъ титрованіемъ $^1/_{100}{}^n$ раствора іода въ присутствіи крахмальнаго клейстера и двууглекислаго натра обычнымъ путемъ.

$$1 \text{ куб. } {}^1/_{100}{}^n J = 0{,}000495\ As_2\,O_3.$$

Способъ Гутцейтъ-Флюкигера [1]).

Измельченную ткань извлекаютъ амміакомъ и фильтруютъ, фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ досуха, остатокъ растворяютъ въ водѣ и изслѣдуютъ растворъ тѣмъ же путемъ, который указанъ при описаніи сѣрной кислоты (Стр. 7).

Открытіе мышьяка въ мочѣ.

Мочу окисляютъ бертолетовой солью и соляной кислотой, нагрѣваютъ на водяной банѣ до исчезновенія запаха хлора и кислую жидкость насыщаютъ чистымъ сѣроводородомъ. Чрезъ 24 ч. сѣрнистый мышьякъ собираютъ на фильтрѣ и изслѣдуютъ обычными способами.

Количественное опредѣленіе мышьяка.

Количество мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ возможно опредѣлить двумя способами, именно: титрованіемъ и вѣсовымъ путемъ.

Титрованіемъ:

Сѣрнистый мышьякъ окисляется на водяной банѣ дымящейся азотной кислотой, или соляной кислотой и бертолетовой солью, излишка бертолетовой соли нужно избѣгать; послѣ удаленія азотной кислоты или хлора выпариваніемъ на водяной банѣ [2]), остатокъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ и къ фильтрату прибавляютъ чистой сѣрнистой кислоты до полученія яснаго запаха. Послѣ 24 ч. стоянія жид-

---

1) Archiv d. Pharmacie **227,** 27. 1889.

2) Полное удаленіе азотной кислоты или хлора достигается выпариваніемъ на водяной банѣ съ перегнанной водой, каждый разъ прибавляютъ около 20 куб. ц.

кость нагрѣваютъ на водяной банѣ до исчезновенія запаха сѣрнистой кислоты, затѣмъ прибавляютъ растворъ двууглекислаго натра, въ присутствіи крахмальнаго клейстера титруютъ, смотря по количеству, $^1/_{10}$ⁿ или $^1/_{100}$ⁿ J. Каждому куб. ц. $^1/_{10}$ⁿ $J = 0{,}00495$ и каждому $^1/_{100}$ $J = 0{,}000495$ гр. As_2O_3.

Вѣсовымъ путемъ:

Окисленный бертолетовой солью и соляной кислотою въ мышьяковое соединеніе сѣрнистый мышьякъ послѣ удаленія хлора растворяютъ въ водѣ: послѣ нейтрализаціи амміакомъ прибавляютъ къ жидкости магнезіальной смѣси и оставляютъ ее на 24 ч. Осадокъ собирается на фильтрѣ, промывается небольшимъ количествомъ разведеннаго амміака (1 : 3), высушивается при 105° до постояннаго вѣса; поступаютъ и такъ, что осадокъ прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ. Въ первомъ случаѣ въ двойной аммонійной магнезіальной мышьяковой соли содержится 39,48% мышьяка, а во второмъ въ пиромышьяковой магнезіальной соли 48,41%. Нужно еще припомнить, что каждые 16 куб. ц. амміака, служащаго для промыванія осадка, растворяютъ одинъ миллиграммъ мышьяковаго соединенія.

Для опредѣленія малыхъ количествъ мышьяка пользуются способомъ *Майергофера*[1]), основывающемся на разложеніи азотнокислаго серебра посредствомъ мышьяковистаго водорода.

Приборъ состоитъ изъ вульфовой стклянки, въ одно отверстіе чрезъ пробку вставлена воронка съ краномъ, емкостью 100 куб. ц., а въ другое газоотводная согнутая подъ прямымъ угломъ трубка. Въ стклянку кладутъ 20 гр. чистаго металлическаго цинка и приливаютъ 30 куб. ц. чистой разбавленной (1:5) сѣрной кислоты. Къ газоотводной трубкѣ присоединяютъ реактивную трубку, наполненную до половины щелочнымъ растворомъ уксуснокислаго свинца. Пробирка закупорена пробкой съ двумя отверстіями: чрезъ одно плотно вставлена стеклянная согнутая трубочка, погружающаяся въ щелочной растворъ свинца, а другая, согнутая тоже подъ прямымъ угломъ и отрѣзанная подъ

1) Ber. d. 7. Versamml. d. fr. Ver. bayer. Vertreter d. angewand. Chem. i. Speyer 1888. Berl. 1889. 141.

самой пробкой, соединяется съ трубкой Пелиго. Трубка Пелиго имѣетъ 6 шарообразныхъ вздутій, наполненныхъ $^{1}/_{100}{}^{n}$ растворомъ азотнокислаго серебра; когда водородъ уже выдѣляется, приливаютъ чрезъ воронку съ краномъ жидкость, содержащую мышьякъ. Вещество для реакціи подготавливаютъ, какъ для пробы Марша. Образующійся мышьяковистый водородъ проходитъ чрезъ щелочной растворъ свинца и очищается отъ сѣрнистыхъ соединеній, если таковыя присутствуютъ, и разлагаетъ $^{1}/_{100}{}^{n}$ азотнокислаго серебра.

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = AsO_3H_3 + 6\,Ag + 6\,HNO_3.$$

Обыкновенно въ трубку Пелиго вливаютъ 20 куб. ц. $^{1}/_{100}{}^{n}$ азотнокислаго серебра. Къ концу реакціи чрезъ дѣлительную воронку приливаютъ еще около 50 куб. ц. разбавленной сѣрной кислоты въ вульфовую стклянку.

Выдѣлившееся серебро отфильтровываютъ чрезъ асбестовый фильтръ, фильтръ промываютъ водою, къ фильтрату прибавляютъ растворъ сѣрнокислой окиси желѣза и титруютъ обратно роданистымъ аммоніемъ.

1 куб. ц. $^{1}/_{100}$ $AgNO_3 = 0{,}000125$ As.

Сурьма Sb.

Какъ ужъ сказано раньше, въ сплавѣ Майера сурьма получается въ видѣ нерастворимаго въ водѣ пиросурьмянокислаго натрія; при сплавленіи съ синеродистымъ каліемъ получается металлическая сурьма. Послѣ растворенія сурьмы въ крѣпкой соляной кислотѣ и бертолетовой соли, растворъ выпариваютъ почти до суха на водяной банѣ и изслѣдуютъ на сурьму. Сѣрнистая сурьма не растворима въ амміакѣ и въ растворѣ углекислаго аммонія, растворяется въ сѣрнистомъ аммоніи, въ растворѣ ѣдкаго кали и въ горячей соляной кислотѣ, образуя треххлористую сурьму:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,HCl.$$
$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3.$$
$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3SbS_3.$$

Изъ сѣрнистоаммонійнаго соединенія сульфосоли — соляная кислота опять выдѣляетъ трехсѣрнистую сурьму:

$$2\,(NH_4)_3SbS_3 + 6\,HCl = Sb_2S_3 + 3\,H_2S + 6\,NH_4Cl.$$
$$2\,Sb_2S_3 + 4\,KOH = 3\,KSbS_2 + KSbO_2 + 2\,H_2O.$$

Треххлористая сурьма даетъ съ водою бѣлый осадокъ, состоящій изъ окиси и хлорокиси сурьмы. Сначала образуется только хлорокись сурьмы, которая впослѣдствіи разлагается дальше:

$$Sb\,Cl_3 + H_2\,O = SbO\,Cl + 2\,HCl.$$

$$3\,SbO\,Cl + H_2\,O = SbO\,Cl + Sb_2\,O_3 + 2\,HCl.$$

Металлическій цинкъ возстановляетъ на платиновой пластинкѣ въ присутствіи разбавленной соляной кислоты металлическую сурьму. На пластинкѣ образуется черно-бурый налетъ, нерастворимый въ чистой крѣпкой соляной кислотѣ, но растворимый въ спиртномъ растворѣ іода.

$$2\,Sb\,Cl_3 + 3\,Zn = 2\,Sb + 3\,Zn\,Cl_2.$$

Сурьма открывается такими же реакціями, какъ и мышьякъ. Въ возстановительной трубочкѣ прибора Марша, какъ и при мышьякѣ, получается налетъ; при этомъ въ сушильную хлоркальціевую трубку никогда не слѣдуетъ класть ѣдкое кали, потому что оно разлагаетъ сурьмянистый водородъ, какъ уже было упомянуто выше при открытіи мышьяка. И при полученіи сурьмянистыхъ налетовъ газы, проходящіе чрезъ хлоркальціевую трубку, должны быть абсолютно сухіе.

$$Sb_2\,O_3 + 12\,H = 2\,Sb\,H_3 + 3\,H_2\,O.$$

$$2\,Sb\,H_3 = 2\,Sb + 6\,H.$$

Горящій сурьмянистый водородъ даетъ на холодной фарфоровой пластинкѣ черный налетъ металлической сурьмы:

$$2\,Sb\,H_3 + 3\,O = 2\,Sb + 3\,H_2\,O.$$

Сурьмянистый водородъ горитъ зеленымъ пламенемъ:

$$2\,Sb\,H_3 + 6\,O = Sb_2\,O_3 + 3\,H_2\,O.$$

Сурьмянистый водородъ даетъ съ растворомъ азотно-кислаго серебра осадокъ сурьмянистаго серебра:

$$Sb\,H_3 + 3\,Ag\,NO_3 = Ag_3\,Sb + 3\,HNO_3$$

Количественное опредѣленіе сурьмы.

Сѣрнистую сурьму смѣшиваютъ съ соляной кислотой и прибавляютъ небольшое количество бертолетовой соли. По удаленіи излишка хлора нагрѣваніемъ на водяной банѣ возстановляютъ сурьму мелко изрѣзанной желѣзной проволокой, до появленія зеленаго окрашиванія и полнаго растворенія

желѣза. Выдѣленную сурьму отфильтровываютъ на взвѣшенномъ фильтрѣ, промываютъ разведенной соляной кислотой; фильтръ высушивается и взвѣшивается.

Или же высушенную красножелтую сѣрнистую сурьму въ взвѣшенной фарфоровой лодочкѣ помѣщаютъ въ тугоплавкую стеклянную трубку и нагрѣваютъ до полученія чернаго цвѣта, даютъ охлаждаться въ струѣ углекислоты, затѣмъ лодочку снова взвѣшиваютъ и вычисляютъ количество сурьмы:

$$100\,Sb_2\,S_3 = 71{,}47\,Sb.$$

Различіе мышьяка отъ сурьмы.

Металлическое зеркало мышьяка находится за мѣстомъ нагрѣванія, въ видѣ темнобураго блестящаго налета. Онъ весьма летучъ и при нагрѣваніи распространяетъ запахъ чеснока. Зеркало сурьмы трудно улетучивается. Оно чернаго цвѣта и состоитъ изъ шариковъ металлической сурьмы. При нагрѣваніи запахъ чеснока не замѣчается.

При нагрѣваніи металлическаго зеркала мышьяка въ трубочкѣ при доступѣ воздуха (кислорода) получается бѣлый кристаллическій налетъ мышьяковистой кислоты. Бѣлый налетъ сурьмы при тѣхъ же условіяхъ получается аморфный.

Металлическое зеркало мышьяка легко растворяется въ растворѣ хлорноватистаго натра и азотной кислоты.

Азотнокислый растворъ мышьяка даетъ съ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра желтый осадокъ.

Выпаренный растворъ мышьяка въ азотной кислотѣ окрашивается азотнокислымъ серебромъ въ краснобурый цвѣтъ. Азотнокислый растворъ сурьмы при такихъ же условіяхъ на холоду не измѣняется, а при нагрѣваніи выдѣляетъ металлическое серебро.

Если чрезъ нагрѣтую трубочку съ налетомъ мышьяка пропускать сухой сѣрнистый водородъ, то получается желтый сѣрнистый мышьякъ.

Сурьмянистый металлическій налетъ въ этомъ случаѣ окрашивается въ красножелтый или черный цвѣтъ отъ сѣрнистыхъ соединеній сурьмы. Металлическій налетъ мышьяка окрашивается отъ паровъ іода въ желтобурый цвѣтъ,

образуя іодистый мышьякъ. Налетъ сурьмы окрашивается въ краснобурый цвѣтъ отъ іодистой сурьмы. Отъ сѣрнистаго водорода іодистый мышьякъ превращается въ сѣрнистый мышьякъ, и іодистая сурьма въ сѣрнистую сурьму.

Перечисленныя различительныя реакціи имѣютъ доказательную силу въ томъ только случаѣ, если мы изслѣдуемъ только одну сурьму или одинъ только мышьякъ; если же мы имѣемъ дѣло со смѣсью этихъ двухъ металлоидовъ, то значеніе приведенныхъ различительныхъ реакцій отпадаетъ.

Смѣсь зеркалъ мышьяка и сурьмы довольно скоро растворяется какъ въ азотной кислотѣ, такъ и въ растворѣ хлорноватистаго натра. При нагрѣваніи налетовъ обоихъ ядовъ и при пропусканіи сѣроводорода получается, смотря по количеству мышьяка или сурьмы, желтокрасный или красножелтый налетъ. Летучесть смѣси зеркалъ также измѣняется, равно какъ и отношеніе къ іоду и кислороду.

Дениже [1]) рекомендуетъ для диференціальнаго распознаванія сурьмы и мышьяка слѣдующія реакціи.

Солянокислый растворъ сурьмы вливаютъ въ маленькую платиновую чашечку и въ жидкость опускаютъ заостренную оловянную пластинку такъ, чтобы она прикасалась ко дну чашки. На мѣстѣ прикосновенія олова съ жидкостью появляется бурое или черноватое пятно. Такое пятно въ растворѣ мышьяка появляется только въ томъ случаѣ, если въ каждомъ куб. центиметрѣ раствора содержится болѣе 5 миллигр. мышьяка; по мнѣнію Denigès'а этимъ способомъ можно различить даже 0,002 мгр. сурьмы отъ 0,250 мгр. мышьяка. Для того, чтобы узнать, содержится ли въ зеркалахъ возстановительной трубки сурьма или мышьякъ, налетъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, выпариваютъ на водяной банѣ, сухой остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и въ растворъ опускаютъ заостренную оловянную пластинку шириною въ 1 центиметръ и длиною 5 центиметр.; конецъ пластинки согнутъ и прицѣпленъ къ краю чашки. Если изслѣдуемаго металлоида въ растворѣ небольшое количество, то можно растворъ выпариваніемъ сгустить до $^1/_{10}$ или $^1/_{20}$ куб. ц. Другой способъ Denigès'а основывается на отношеніи двойнаго соединенія іодистаго цезія съ іодистой сурьмой.

Одинъ граммъ іодистаго калія и 3 гр. хлористаго цезія растворяютъ въ 10 куб. ц. воды и къ раствору прибавляютъ каплю разбавленнаго амміака (1 : 10). Если въ этотъ реактивъ прилить растворъ сурьмы въ разведенныхъ (1 : 10) соляной или сѣрной кислотахъ, содержащій въ 1 кб. ц. не менѣе 0,002 сурьмы, то немедленно получается красный осадокъ двойнаго соединенія.

Въ сѣрнокисломъ растворѣ можно видѣть подъ микроскопомъ чрезъ двѣ минуты гексагональные кристаллики даже въ томъ случаѣ,

---

1) Denigès. Journ. d. Pharm. et d. Chim. (6) **14**, 443—449. 1901.

если въ $^1/_{100}$ куб. ц. содержится 0,0001 мгр. сурьмы. Мышьякъ не препятствуетъ этой реакціи, хотя бы онъ по своему количеству въ 500 разъ превышалъ сурьму, и если бы его заключалось въ растворѣ болѣе, чѣмъ 0,005 въ $^1/_{10}$ куб. ц.

Для изслѣдованія пятенъ, полученныхъ въ Маршовой возстановительной трубкѣ, Дениже совѣтуетъ растворить эти пятна въ небольшомъ количествѣ крѣпкой азотной кислоты, азотнокислый растворъ выпарить осторожно до суха, прибавить азотной кислоты и нагрѣвать до исчезновенія азотной кислоты и потомъ осаждать іодистымъ цезіемъ. Если мышьякъ находится въ большомъ количествѣ, то прибавляютъ немного сѣрнистой кислоты.

Олово Sn.

Олово въ сплавѣ Майера содержится въ осадкѣ въ видѣ нерастворимой въ водѣ окиси и метоловянокислаго натра. Послѣ сплавленія съ синеродистымъ каліемъ получаются или зернышки, или тонкій слой металла, покрывающій стѣнки и дно тигля. Металлъ растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ и, разбавивъ водою, излѣдуютъ на олово. Тамъ, гдѣ предполагаютъ только одно олово, удобнѣе всего вещество разрушать сухимъ путемъ. Послѣ разрушенія испытуемаго матеріала сухимъ путемъ, растворяютъ окись олова въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты и осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Сѣрнистое олово сжигаютъ съ небольшимъ количествомъ азотнокислаго аммонія. Къ остатку прибавляютъ синеродистый калій и сплавляютъ; послѣ сплавленія и отмыванія остается, какъ уже сказано раньше, металлическое олово, которое растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ.

Солянокислый растворъ олова изслѣдуется слѣдующимъ образомъ.

Растворъ олова даетъ съ сулемой осадокъ каломеля, скоро чернѣющій отъ выдѣляющейся металлической ртути:

$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4.$$
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 = 2\,Hg + SnCl_4.$$

Сѣрнистый водородъ осаждаетъ изъ раствора бурое сѣрнистое олово:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2\,HCl.$$

Хлористое олово даетъ съ среднимъ слабымъ растворомъ хлорнаго золота красное окрашиваніе или краснобурый осадокъ.

Если растворъ олова въ соляной кислотѣ нагрѣть съ нѣсколькими каплями азотной кислоты, то закисное соединеніе переходитъ въ окисное, а окисное даетъ съ сѣрнистымъ водородомъ желтый осадокъ:

$$Sn\,Cl_4 + 2\,H_2\,S = Sn\,S_2 + 4\,HCl.$$

Окисныя соединенія олова даютъ съ сѣрнокислымъ натромъ или азотнокислымъ аммоніемъ гидратъ окиси или метоловянную кислоту.

$$Sn\,Cl_4 + 4\,Na_2\,SO_4 + 4\,H_2\,O = Sn\,(OH)_4 + 4\,Na\,Cl + 4\,Na\,HSO_4.$$
$$Sn\,Cl_4 + 4\,NH_4\,NO_3 + 4\,H_2\,O = Sn\,(OH)_4 + 4\,NH_4\,Cl + 4\,HNO_3$$

Количественное опредѣленіе олова.

Сѣрнистое олово отфильтровываютъ на маленькомъ фильтрѣ и вмѣстѣ съ послѣднимъ обрабатываютъ въ колбѣ крѣпкой соляной кислотою и бертолетовой солью. Растворъ фильтруютъ и осаждаютъ изъ него олово сѣрнистымъ водородомъ; собираютъ осадокъ на фильтрѣ, промываютъ водою и растворомъ уксуснокислаго аммонія. Осадокъ послѣ высушиванія снимаютъ, фильтръ сжигаютъ и золу вмѣстѣ съ осадкомъ прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и послѣ охлажденія взвѣшиваютъ окись олова.

Окись олова $Sn\,O_2$ содержитъ 78,39 % олова.

Ртуть Hg.

Для открытія ртути испытуемое вещество разрушаютъ только мокрымъ путемъ. Полученную на фильтрѣ сѣрнистую ртуть смѣшиваютъ съ соляной кислотой, нагрѣваютъ на водяной банѣ и прибавляютъ понемногу нѣсколько кристалликовъ бертолетовой соли, пока не исчезнетъ черное окрашиваніе, и затѣмъ разбавляютъ водою, или же черный осадокъ обрабатываютъ царской водкой, а потомъ разбавляютъ водою.

Растворъ нагрѣваютъ на водяной банѣ для удаленія хлора, выпариваютъ почти до суха, разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды и фильтруютъ; остатокъ на фильтрѣ

промываютъ водою. Промывныя воды смѣшиваютъ съ фильтратомъ и продѣлываютъ слѣдующія реакціи.

Къ небольшой части фильтрата прибавляютъ каплями свѣже приготовленный растворъ двухлористаго олова, при чемъ сначала образуется бѣлый осадокъ, который понемногу чернѣетъ отъ выдѣляющейся ртути. При этой реакціи окисное соединеніе ртути возстановляется въ закисное, а послѣднее дальнѣйшимъ возстановленіемъ разлагается, выдѣляя ртуть:

$$2\,Hg\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Hg_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_4.$$
$$Hg_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = 2\,Hg + Sn\,Cl_4.$$

Мѣдная пластинка въ растворѣ ртути покрывается сѣрымъ налетомъ металлической ртути. Послѣ тренія пластинка дѣлается блестящей. Такъ какъ металлическая ртуть улетучивается при нагрѣваніи, то пользуются этимъ свойствомъ для опредѣленія ея. Пластинку, покрытую металлической ртутью, кладутъ въ узенькую трубочку, запаянную съ одного конца, и нагрѣваютъ, металлическая ртуть улетучивается и отлагается на холодныхъ стѣнкахъ трубочки въ видѣ весьма маленькихъ сѣрыхъ шариковъ; изъ трубочки вынимаютъ мѣдную пластинку и кладутъ туда небольшой кристалликъ іода и осторожно нагрѣваютъ. Возгоняющійся іодъ соединяется съ ртутью и отлагается въ видѣ краснаго налета двуіодистой ртути.

Окисныя соединенія ртути сначала осаждаются въ видѣ бѣлаго двойнаго соединенія отъ сѣроводорода $Hg\,Cl_2\;2\,Hg\,S$, изъ котораго наконецъ образуется сѣрнистая ртуть:

$$3\,Hg\,Cl_2 + 2\,H_2\,S = Hg\,Cl_2\,.\,2\,Hg\,S + 4\,HCl.$$
$$Hg\,Cl_2\,.\,2\,Hg\,S + H_2\,S = 3\,Hg\,S + 2\,HCl.$$

Точно такимъ же образомъ дѣйствуетъ и фосфористая кислота.

$$2\,Hg\,Cl_2 + H_3\,PO_3 + H_2\,O = Hg_2\,Cl_2 + H_3\,PO_4 + 2\,HCl.$$
$$Hg_2\,Cl_2 + H\;\;PO_3 + H_2\,O = 2\,Hg + H_3\,PO_4 + 2\,HCl.$$

Іодистый калій даетъ въ растворѣ ртути красный, растворимый въ избыткѣ реактива съ образованіемъ двойнаго соединенія осадокъ:

$$Hg\,Cl_2 + 2\,KJ = Hg\,J_2 + 2\,KCl.$$
$$Hg\,J_2 + 2\,KJ = Hg\,J_2 \,.\, 2\,KJ.$$

Окисныя соединенія даютъ съ амміакомъ бѣлаго цвѣта амидосоединенія:

$$Hg\,Cl_2 + 2\,NH_3 = Hg\,Cl\,NH_2 + NH_4\,Cl.$$

Способъ Людвига [1]).

Объектъ изслѣдованія разрушается обычнымъ путемъ при помощи бертолетовой соли и соляной кислоты, или же кипяченіемъ при обратномъ холодильникѣ съ соляной кислотой въ продолженіе 3—4 часовъ, съ послѣдующимъ прибавленіемъ бертолетовой соли. Кислую жидкость послѣ фильтраціи усредняютъ растворомъ ѣдкаго натра и нагрѣваютъ до 60° С., взбалтываютъ съ 5 гр. цинковой пыли. По осажденіи цинка жидкость сливаютъ и еще разъ обрабатываютъ цинковою пылью. Цинковую пыль промываютъ водою, спиртомъ и эфиромъ и сушатъ при 30° С., а затѣмъ переносятъ въ запаянную съ одного конца стеклянную трубку, длиною 30 центм. и съ діаметромъ въ 8—10 миллиметровъ. Амальгаму покрываютъ асбестовой пробкой, насыпаютъ слой зернистой окиси мѣди до 6 цм., закрываютъ ее опять асбестовой пробкой, за которой помѣщается слой высушенной при слабомъ накаливаніи цинковой пыли, закрытой асбестовой пробкой.

Незапаянный конецъ трубки вытягиваютъ въ одинъ или нѣсколько шариковъ для задержанія улетучивающейся ртути, или же ему придаютъ U образную форму. Затѣмъ трубку начинаютъ съ запаяннаго конца, въ мѣстѣ нахожденія цинковой пыли, нагрѣвать слабо, а въ мѣстѣ нахожденія окиси мѣди сильно, до краснаго каленія; вытянутый же незапаянный конецъ въ это время охлаждаютъ.

Пары органическихъ веществъ, примѣшанныхъ къ цинковой пыли, сгораютъ при прохожденіи чрезъ слой окиси мѣди, вода разлагается нагрѣтой цинковой пылью на кислородъ и водородъ. Первый поглощается цинкомъ и образуетъ окись цинка, послѣдній улетучивается. Ртуть собирается въ незапаянномъ концѣ трубки, вытянутомъ въ нѣсколько ша-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie **17**, 397. 1878; Med. Chemie. Wien 225. 1895.

риковъ, или имѣющемъ U образную форму. Этотъ конецъ осторожно отрѣзается и съ помощью небольшаго количества іода изслѣдуется на ртуть.

Открытіе ртути въ мочѣ.

Для открытія ртути въ мочѣ, въ особенности для клиническихъ цѣлей, былъ выработанъ цѣлый рядъ способовъ Стуковенковымъ[1]), Жолесомъ[2]), Винтернитцомъ[3]), но всѣ они страдаютъ недостатками, которыхъ болѣе всего избѣгаетъ способъ Шумахеръ-Юнга[4]).

Способъ Шумахеръ-Юнга.

Литръ мочи окисляютъ въ двулитровой колбѣ на водяной банѣ 100 куб. ц. крѣпкой соляной кислоты и 15—20 гр. бертолетовой соли. Сначала моча окрашивается въ красный цвѣтъ, который переходитъ въ зеленоватый. Органическія вещества и предполагаемыя органическія соединенія ртути въ мочѣ разлагаются. Колбу снимаютъ съ водяной бани и оставляютъ стоять на 12 ч.

Чтобы удалить хлоръ, колбу нагрѣваютъ на водяной банѣ; затѣмъ къ жидкости прибавляютъ 100 куб. ц. свѣже приготовленнаго прозрачнаго раствора хлорнаго олова, полученнаго нагрѣваніемъ съ крѣпкой соляной кислотой избытка олова и послѣдующей фильтраціей. Смѣсь охлаждаютъ, фильтруютъ чрезъ асбестовый фильтръ и слегка промываютъ водою. Асбестовый фильтръ приготовляется слѣдующимъ образомъ: въ простую воронку кладутъ фарфоровую фильтровальную пластинку и покрываютъ ее слоемъ промытаго соляной кислотой и водою асбеста. Все осадившееся на стѣнкахъ смываютъ на асбестъ. Осадокъ, содержащій ртуть и органическія вещества, споласкивается небольшимъ количествомъ воды и раствора ѣдкаго кали въ колбу емкостью въ 300 куб. ц. и нагрѣвается на водяной банѣ съ обратнымъ

1) Труды V съѣзд. Общ. русск. врачей въ память Пирогова 1895 г.
2) Monatshefte f. Chemie XVI, 684—692. 1895.
3) Archiv f. Dermatolog. und Syphylis 783—828. 1899.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie **39**, 12. 1900.

холодильникомъ для растворенія органическихъ веществъ. Къ раствору прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ бертолетовой соли и избытокъ соляной кислоты; хлоръ разлагаетъ всѣ органическія вещества, а ртуть образуетъ дихлоридъ. Растворъ фильтруютъ въ колбу объемомъ 200—300 куб. ц. и послѣ нагрѣванія прибавляютъ 10—20 куб. ц. раствора хлорнаго олова; осадокъ вмѣстѣ съ растворомъ процѣживаютъ чрезъ воронку на подобіе Алиновской, наполненную позолоченнымъ асбестомъ. Воронку съ позолоченнымъ асбестомъ взвѣшиваютъ передъ опытомъ. На позолоченный асбестъ отлагается вся ртуть, образуя амальгаму, которую промываютъ разведенной соляной кислотой, водою, абсолютнымъ спиртомъ и эфиромъ, который удаляется продуваніемъ чрезъ фильтръ сухого слабо нагрѣтаго воздуха. Воронку съ амальгамой взвѣшиваютъ опять, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ вторично; изъ вѣсовой разницы вычисляютъ количество ртути. Если находятъ желательнымъ, то улетучивающуюся ртуть можно собрать въ прикрѣпленную къ воронкѣ трубку и доказать посредствомъ іода.

Позолоченный асбестъ приготовляется слѣдующимъ образомъ. Химически-чистое золото растворяютъ въ царской водкѣ и выпариваютъ почти до полнаго удаленія кислотъ. Остатокъ разбавляютъ водою и въ растворъ погружаютъ чистыя тонкія нити асбеста, вынимаютъ, даютъ стечь жидкости и въ фарфоровомъ тиглѣ прокаливаютъ въ струѣ водорода сначала медленно, потомъ сильно. Черезъ 15 минутъ асбестъ покрывается слоемъ металлическаго золота. Асбестъ промываютъ разведенной соляной кислотой, горячей водою и высушиваютъ.

Шумахеръ и Юнгъ пользовались для ускоренія фильтраціи водянымъ воздушнымъ насосомъ, но особенной надобности въ этомъ нѣтъ, такъ какъ фильтрація при обыкновенныхъ условіяхъ происходитъ довольно скоро.

Количественное опредѣленіе ртути.

Количественно ртуть опредѣляется, смотря по обстоятельствамъ, различно. Маленькія количества опредѣляются электролитическимъ путемъ изъ среднихъ растворовъ за-

кисныхъ и окисныхъ соединенiй ртути или изъ растворовъ, содержащихъ незначительныя количества азотной или сѣрной кислотъ; кромѣ того въ присутствiи соляной кислоты и хлористаго натрiя или щавелевокислаго аммонiя. Выдѣленiе происходитъ лучше всего при силѣ тока въ 0,1—1,0 ампер. и 2,5—5,5 вольт. Большiя количества ртути электролитически опредѣлить неудобно, такъ какъ ртуть собирается въ капли, и платиновый конусъ можно промыть только съ потерями.

Въ случаяхъ, гдѣ ртуть находится въ большихъ количествахъ, ее опредѣляютъ вѣсовымъ путемъ въ видѣ сѣрнистаго соединенiя. Закисныя соединенiя ртути превращаются окисленiемъ въ окисныя; потомъ прибавляютъ синеродистый калiй, чтобы уменьшить выдѣленiе сѣры изъ сѣрнистаго водорода, и насыщаютъ сѣроводородомъ. Сѣрнистую ртуть отфильтровываютъ на взвѣшенный фильтръ, высушенный при 105°, промываютъ сѣроводородной водою, спиртомъ, сѣроуглеродомъ для растворенiя сѣры, потомъ опять спиртомъ и высушиваютъ до постояннаго вѣса.

$$100\,HgS = 86{,}2\,Hg.$$

Можно опредѣлить ртуть и титрованiемъ: свѣже осажденную сѣрнистую ртуть собираютъ на маленькомъ фильтрѣ, промываютъ хорошо водою и фильтръ вмѣстѣ съ сѣрнистой ртутью переносятъ въ стклянку съ притертой пробкой, прибавляютъ 20 куб. ц. воды, 3 куб. ц. сѣроуглерода и 10 куб. ц. $^1/_{10}$ⁿ раствора iода, оставляютъ при частомъ взбалтыванiи на 10 минутъ и титруютъ излишекъ iода $^1/_{10}$ⁿ растворомъ сѣрноватистокислаго натра въ присутствiи капли крахмальнаго клейстера.

1 куб. у. $^1/_{10}$ⁿ iода = 0,01356 $HgCl_2$ = 0,01000 Hg.

Мѣдь Cu.

Для открытiя мѣди можно пользоваться разрушенiемъ вещества мокрымъ или сухимъ путемъ. Въ первомъ случаѣ мѣдь получается въ видѣ хлористаго соединенiя, а во второмъ въ видѣ черной окиси. Изъ полученныхъ тѣмъ или инымъ путемъ растворовъ мѣдь осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Сѣрнистую мѣдь отфильтровываютъ, промываютъ водою,

насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, и высушиваютъ вмѣстѣ съ фильтромъ. Фильтръ съ сѣрнистой мѣдью сжигаютъ въ маленькомъ тиглѣ. Золу растворяютъ въ азотной кислотѣ, разбавляютъ водою и фильтруютъ.

Фильтратъ выпариваютъ, прибавляютъ сѣрной кислоты и нагрѣваютъ до исчезновенія бурыхъ паровъ.

Растворъ сѣрнокислой мѣди окрашенъ въ синій цвѣтъ. Амміакъ даетъ голубой осадокъ основной соли, растворяющійся въ избыткѣ реактива съ образованіемъ двойнаго соединенія.

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4OH = CuSO_4 + Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$
$$CuSO_4 + Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,NH_4OH =$$
$$2\,(CuSO_4 + 4\,NH_3 + H_2O) + 6\,H_2O.$$

Ѣдкія кали и натръ даютъ голубой осадокъ гидрата окиси мѣди, чернѣющій при нагрѣваніи отъ образованія окиси мѣди:

$$CuSO_4 + 2\,KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4.$$
$$3\,Cu(OH)_2 = (3\,CuO + H_2O) + 2\,H_2O.$$

Растворъ желтой кровяной соли даетъ красный осадокъ или красное окрашиваніе:

$$2\,CuSO_4 + K_4FeCN_6 = Cu_2FeCN_6 + 2\,K_2SO_4.$$

Осадокъ нерастворимъ въ соляной кислотѣ, но растворимъ въ амміакѣ.

При прибавленіи синеродистаго калія получается сначала красный осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива. Изъ этого раствора сѣрнистый водородъ не осаждаетъ мѣди:

$$Cu\,SO_4 + 2\,K\,CN = Cu\,CN_2 + K_2\,SO_4.$$
$$2\,Cu\,CN_2 = Cu_2\,CN_2 + 2\,CN.$$
$$Cu_2\,CN_2 + 2\,K\,CN = Cu_2\,CN_2\,2\,K\,CN.$$

Желѣзная проволока или цинкъ покрываются красной металлической мѣдью.

Количественное опредѣленіе мѣди.

Количественно мѣдь опредѣляется или электролизомъ, или вѣсовымъ путемъ. Мѣдь осаждаютъ изъ слабо кислаго раствора сѣроводородомъ. Осадокъ промываютъ на фильтрѣ

водою, насыщенной сѣроводородомъ и высушиваютъ при 100°. Сухой остатокъ снимаютъ съ фильтра, который сжигаютъ и смѣшиваютъ съ сѣрнистой мѣдью и сѣрой, затѣмъ прокаливаютъ въ струѣ сухого чистаго водорода въ тиглѣ Розе (рис. 2). Послѣ прокаливанія даютъ охлаждаться въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ:

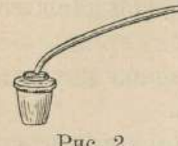


Рис. 2.

$$100\ Cu_2S = 79{,}82\ Cu.$$

При электролизѣ мѣдь выдѣляется лучше всего изъ растворовъ, содержащихъ около 8 % свободной сѣрной или азотной кислоты, но соляная кислота не должна присутствовать. Сѣрнистую мѣдь, полученную при осажденіи посредствомъ сѣроводорода изъ жидкостей, полученныхъ при судебнохимическомъ анализѣ, выпариваютъ на водяной банѣ съ дымящейся азотной кислотой до полнаго раствореніи. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, прибавляютъ 5 граммовъ крѣпкой сѣрной кислоты, сгущаютъ сначала на водяной, а потомъ на песчаной банѣ или на сѣткѣ до появленія бѣлыхъ паровъ ангидрида сѣрной кислоты. Жидкости даютъ остыть, разбавляютъ ее потомъ водою до 50 куб. ц. и подвергаютъ электролизу при 1—2 ампер., 2,2—2,7 вольтъ и 50°—60° C.

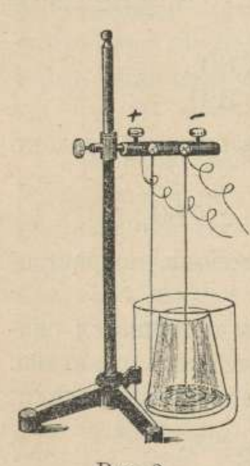


Рис. 3.

Вливаютъ жидкость въ стаканъ, погружаютъ въ нее взвѣшенный платиновый конусъ, платиновую спираль, а потомъ соединяютъ положительный и отрицательный токъ. Чрезъ двѣнадцать часовъ приливаютъ небольшое количество воды и, если на томъ мѣстѣ конуса, гдѣ онъ не былъ покрытъ жидкостью, не появляется красная мѣдь, то реакція закончена. Кислую жидкость снимаютъ сифономъ, не разъединяя тока, или вытѣсняютъ прибавленіемъ воды до полнаго удаленія кислоты [1]); конусъ

1) Желающимъ познакомиться ближе съ электролизомъ рекомендуемъ: А. Классенъ. Количественный анализъ посредствомъ электролиза. Перев. А. Н. Бѣляева. Петербургъ 1899; Р. Люпке. Основанія электрохиміи. Переводъ С. И. Созонова. Петербургъ 1897.

промываютъ водою, спиртомъ, эфиромъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ; количество мѣди опредѣляется изъ разницы взвѣшиваній конуса до и послѣ электролиза.

Конусъ очищается отъ мѣди разбавленной азотной кислотой. Приборъ для электролиза состоитъ изъ стакана платиноваго конуса (+) и платиновой спирали (—). Стативъ сдѣланъ изъ чернаго твердаго каучука или стекла.

Свинецъ Pb.

При разрушеніи сухимъ путемъ получается, послѣ обработки остатка сѣрной кислотой, сѣрнокислый свинецъ, нерастворимый въ водѣ. При разрушеніи мокрымъ путемъ получается хлористый свинецъ, труднорастворимый въ холодной, легко въ горячей водѣ. Горячій растворъ насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Если насыщеніе неполное, то сначала образуется желтокрасный осадокъ, который отъ сѣрнистаго водорода переходитъ въ черный. Отфильтрованный сѣрнистый свинецъ сжигаютъ въ тиглѣ вмѣстѣ съ фильтромъ. Золу растворяютъ въ азотной кислотѣ и прибавляютъ сѣрной. Сѣрнокислый свинецъ, послѣ осажденія, промываютъ водою и настаиваютъ смѣсью крѣпкихъ растворовъ двууглекислой соды и углекислаго аммонія. Растворъ отъ времени до времени сливаютъ и прибавляютъ новое количество. Чрезъ нѣсколько часовъ весь сѣрнокислый свинецъ превратится въ углекислый. Сѣрнистый или сѣрнокислый свинецъ можно сплавить со смѣсью азотнокислаго калія и соды, при чемъ образуется также углекислый свинецъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, углекислый свинецъ промываютъ нѣсколько разъ теплой водой.

Углекислый свинецъ растворяютъ въ теплой уксусной кислотѣ или разбавленной азотной кислотѣ и изслѣдуютъ слѣдующими реактивами.

Сѣрнистый водородъ или сѣрнистый аммоній осаждаютъ черный сѣрнистый свинецъ, растворимый въ разведенной азотной кислотѣ; крѣпкая азотная кислота окисляетъ его въ сѣрнокислый свинецъ:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3;$$
$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = PbS + 2NH_4NO_3;$$
$$3PbS + 8HNO_3 + xH_2O = 3Pb(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O + xH_2O;$$
$$3PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O.$$

Сѣрная кислота даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ сѣрнокислаго свинца, нерастворимый въ кислотахъ, но растворимый въ растворахъ ѣдкаго кали и натра, виннокислаго и уксуснокислаго аммонія.

Двухромокислый калій осаждаетъ желтый хромокислый свинецъ, нерастворимый въ уксусной кислотѣ, но растворимый въ избыткѣ ѣдкаго натра:

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Pb(ONa)_2 + Na_2CrO_4 + 2H_2O.$$

Соляная кислота даетъ бѣлый осадокъ хлористаго свинца, растворимый въ горячей водѣ; послѣ охлажденія онъ осаждается опять въ видѣ мелкихъ кристалловъ.

Іодистый калій даетъ желтый осадокъ, который при нагрѣваніи растворяется, а послѣ охлажденія осаждается въ видѣ блестящихъ золотистыхъ кристалликовъ:

$$Pb(NO_3) + 2KJ = PbJ_2 + 2KNO_3.$$

Послѣ сплавленія нерастворимыхъ солей свинца съ синеродистымъ каліемъ получаются зернышки металлическаго свинца.

Количественное опредѣленіе свинца.

Растворенное въ водѣ соединеніе свинца нагрѣваютъ до слабаго кипяченія, снимаютъ съ огня и прибавляютъ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты, а послѣ охлажденія еще два объема 90° спирта. Далѣе опредѣляется онъ обычными пріемами вѣсоваго анализа.

$$100\,PbSO_4 = 68{,}32\,Pb.$$

Кадмій Cd.

Послѣ разрушенія изслѣдуемаго матеріала сухимъ путемъ, кадмій содержится въ сплавѣ въ видѣ бурой окиси, которую растворяютъ въ нагрѣтой азотной или сѣрной ки-

слотахъ, а послѣ разрушенія мокрымъ путемъ въ видѣ хлористаго соединенія. Полученные растворы кадмія осаждаются сѣрнистымъ водородомъ или сѣрнистымъ аммоніемъ; осадокъ (желтаго цвѣта) состоитъ изъ сѣрнистаго кадмія, онъ не растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніи и амміакѣ, но растворяется при нагрѣваніи въ крѣпкихъ кислотахъ:

$$Cd\,SO_4 + H_2S = Cd\,S + H_2\,SO_4;$$
$$Cd\,SO_4 + (NH_4)_2\,S = Cd\,S + (NH_4)_2\,SO_4.$$

Изъ растворовъ кадмій осаждается слѣдующими реактивами: ѣдкій кали и натръ даютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ щелочей:

$$Cd\,SO_4 + 2\,KOH = Cd\,(OH)_2 + K_2\,SO_4.$$

Амміакъ осаждаетъ гидратъ окиси кадмія, растворимый въ избыткѣ реактива:

$$Cd\,SO_4 + 2\,NH_4\,OH = Cd\,(OH)_2 + (NH_4)_2\,SO_4;$$
$$Cd\,(OH)_2 + 2\,NH_4\,OH = Cd\,(ONH_4)_2 + 2\,H_2\,O.$$

Синеродистый калій даетъ въ среднихъ или амміачныхъ растворахъ кадмія бѣлый осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива, съ образованіемъ при раствореніи соединенія $Cd\,(CN)_2 + 2\,KCN$. Изъ этого раствора сѣрнистый водородъ осаждаетъ сѣрнистый кадмій:

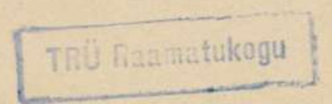
$$Cd\,SO_4 + 4\,KCN = Cd\,(CN)_2 + 2\,KCN + K_2\,SO_4;$$
$$(Cd\,(CN)_2 + KCN) + H_2\,S = Cd\,S + KCN + 2\,HCN.$$

Количественное опредѣленіе.

Кадмій опредѣляется количественно въ видѣ сѣрнистаго своего соединенія. Сѣрнистый кадмій, полученный послѣ разрушенія органическихъ веществъ, растворяютъ въ нагрѣтой крѣпкой соляной кислотѣ. Солянокислый растворъ фильтруютъ, разбавляютъ водою и осаждаютъ снова сѣроводородомъ. Собранный на высушенномъ при 105° и взвѣшенномъ фильтрѣ осадокъ промываютъ сначала водою, насыщенной сѣроводородомъ, потомъ водою, подкисленной соляной кислотой, и наконецъ чистой водою. Фильтръ съ сѣрнистымъ соединеніемъ высушиваютъ при 100° и взвѣшиваютъ.

$$100\,Cd\,S = 77{,}78\,Cd.$$

4*



Серебро Ag.

Серебро остается на фильтрѣ послѣ разрушенія органическихъ веществъ хлоромъ въ видѣ хлористаго соединенія. Въ сплавѣ послѣ разрушенія сухимъ путемъ находится металлическое серебро, которое соляной кислотой превращается въ хлористое серебро.

Хлористое серебро легко растворяется въ амміакѣ, синеродистомъ каліи и сѣрноватистокисломъ натріи. Изъ амміачнаго раствора азотная кислота осаждаетъ снова хлористое серебро:

$$Ag\,Cl + NH_3 = NH_3\,Ag\,Cl.$$
$$NH_3\,Ag\,Cl + HNO_3 = Ag\,Cl + NH_4\,NO_3.$$

При сплавленіи хлористаго серебра съ содой или съ синеродистымъ каліемъ получается металлическое серебро.

$$2\,Ag\,Cl + Na_2\,CO_3 = 2\,Ag + 2\,Na\,Cl + CO_2 + O.$$

Изъ амміачнаго раствора хлористаго серебра при нагрѣваніи съ альдегидами выдѣляется металлическое серебро въ видѣ зеркала. Формальдегидъ выдѣляетъ изъ галоидныхъ соединеній серебра при нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго натра металлическое серебро въ видѣ сѣраго порошка.

Количественное опредѣленіе серебра.

Количественно серебро опредѣляется или титрованіемъ роданистымъ аммоніемъ, или въ видѣ хлористаго серебра послѣ соотвѣтствующей обработки. Хлористое серебро собираютъ на маленькомъ предварительно хорошо высушенномъ при 105° и взвѣшенномъ фильтрѣ и промываютъ тщательно теплой водою (50°—60°), пока протекающая вода перестанетъ давать кислую реакцію, высушиваютъ сначала въ продолженіи часа при 80°—90° въ сушильномъ шкапчикѣ и даютъ охладиться въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ. Или-же хлористое серебро послѣ высушиванія снимаютъ осторожно съ фильтра, сплавляютъ въ маленькомъ фарфоровомъ тиглѣ при слабомъ нагрѣваніи. Фильтръ сжигаютъ, прибавляютъ золу къ охлажденному въ эксикаторѣ хлористому серебру и взвѣшиваютъ.

При титрованіи растворъ долженъ быть слабокислой

реакціи отъ прибавленной азотной кислоты, индикаторомъ служитъ капля воднаго раствора (1:100) двойнаго соединенія сѣрнокислаго аммонія съ сѣрнокислой окисью желѣза. Присутствія свободной сѣрной кислоты и излишка азотной кислоты нужно избѣгать.

$$1 \text{ куб. ц. } {}^{1}/_{10}{}^{n}\ NH_4\,CNS = 0{,}0108\ Ag.$$
$$100\ Ag\,Cl = 75{,}28\ Ag.$$

Цинкъ Zn.

Сухія органическія вещества сжигаютъ въ тиглѣ со смѣсью соды и азотнокислаго калія или же разрушаютъ хлоромъ. Полученный желтоватый сплавъ, разбавивъ водою, нагрѣваютъ съ крѣпкой сѣрной кислотой до удаленія бурыхъ паровъ и снова разбавляютъ осторожно водою; въ растворѣ находится сѣрнокислый цинкъ. Послѣ разрушенія органическихъ веществъ бертолетовой солью въ растворѣ находится хлористый цинкъ. Кислые цинксодержащіе растворы усредняютъ амміакомъ до слабощелочной реакціи, затѣмъ прибавляютъ крѣпкой уксусной кислоты и нагрѣваютъ. Чрезъ теплый растворъ пропускаютъ сѣрнистый водородъ; бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка собираютъ на маленькій фильтръ, промываютъ водою, насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, и высушиваютъ. Сухой остатокъ снимаютъ съ фильтра и прокаливаютъ въ маленькомъ тиглѣ. Послѣ прокаливанія остатокъ, состоящій изъ окиси цинка, растворяютъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ (Стр. 23).

Въ растворѣ сѣрнокислаго цинка получаются слѣдующія реакціи: сѣрнистый аммоній даетъ бѣлый осадокъ сѣрнистаго нерастворимаго въ уксусной кислотѣ цинка, растворимаго въ разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ:

$$Zn\,SO_4 + (NH_4)_2\,S = Zn\,S + (NH_4)_2\,SO_4.$$

Углекислый калій и натрій даютъ бѣлый осадокъ основной углекислой соли $2\,Zn\,CO_3\,Zn\,(OH)_2\,4\,H_2\,O$, растворимый въ избыткѣ раствора углекислаго аммонія.

Ѣдкіе кали и натръ даютъ бѣлый студенистый осадокъ гидрата окиси цинка, растворимый въ избыткѣ реактивовъ съ образованіемъ двойнаго соединенія:

$$Zn\,(OH)_2 + 2\,Na\,OH = Zn\,Na_2\,O_2 + 2\,H_2O.$$

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ желѣзисто-синеродистаго цинка, нерастворимаго въ соляной кислотѣ и амміакѣ, но растворимаго въ горячемъ растворѣ ѣдкаго кали или натра:

$$2\,Zn\,SO_4 + K_4\,Fe\,CN_6 = Zn_2\,Fe\,CN_6 + 2\,K_2\,SO_4.$$
$$Zn_2\,Fe\,CN_6 + 8\,K\,OH = Zn\,(OK)_2 + 2\,K_4\,Fe\,CN_6 + 4\,H_2\,O.$$

Количественное опредѣленіе цинка.

Цинкъ опредѣляется точно такъ же, какъ сказано о мѣди. Изъ уксуснокислаго раствора цинкъ осаждается сѣроводородомъ. Сѣрнистый цинкъ промываютъ водою, содержащей сѣрнистый аммоній и хлористый аммоній, потомъ водою, содержащей только сѣрнистый аммоній. Сухой остатокъ высушиваютъ при 100°, прокаливаютъ въ тиглѣ Розе въ сухой струѣ водорода и даютъ охлаждаться тоже въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ.

$$100\,Zn\,S = 67{,}03\,Zn.$$

Хромъ Cr.

Высушенныя органическія вещества, содержащія хромъ, разрушаютъ сухимъ путемъ, сжигая ихъ въ тиглѣ съ плавленой смѣсью селитры и углекислой соды. Желтый охлажденный сплавъ растворяютъ въ водѣ и продѣлываютъ нижеприводимыя пробы. Такой же сплавъ получается и послѣ разрушенія органическихъ веществъ хлоромъ и дальнѣйшей обработки, какъ это описано на стр. 23.

Въ водномъ растворѣ хромоваго сплава послѣ усредненія азотной кислотою азотнокислое серебро даетъ красный осадокъ хромокислаго серебра, растворимый въ амміакѣ и нагрѣтой азотной кислотѣ:

$$K_2\,Cr\,O_4 + 2\,Ag\,NO_3 = Ag_2\,Cr\,O_4 + 2\,K\,NO_3.$$

Уксуснокислый свинецъ даетъ желтый осадокъ хромокислаго свинца, растворимый въ азотной кислотѣ и растворѣ ѣдкаго натра, нерастворимый въ уксусной кислотѣ:

$$K_2\,Cr\,O_4 + Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)_2 = PbCr\,O_4 + 2\,C_2\,H_3\,O_2\,K.$$
$$K_2\,Cr_2\,O_7 + Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)_2 + H_2\,O = Pb\,Cr\,O_4 + H_2\,Cr\,O_4 + 2\,C_2\,H_3\,O_2\,K.$$
$$Pb\,Cr\,O_4 + 4\,Na\,OH = Na_2\,Cr\,O_4 + Pb\,(O\,Na)_2 + 2\,N_2\,O.$$

Хлористый барій даетъ желтый осадокъ хромокислаго барія, растворимый въ азотной и соляной кислотахъ, нерастворимый въ уксусной и щелочахъ:

$$K_2 Cr O_4 + Ba Cl_2 = Ba Cr O_4 + 2 KCl.$$

$$K_2 Cr_2 O_7 + Ba Cl_2 + H_2 O = Ba Cr O_4 + H_2 Cr O_4 + 2 KCl.$$

При воздѣйствіи уксуснокислымъ свинцомъ и хлористымъ баріемъ, мы должны помнить, что осадки увеличиваются отъ присутствующихъ сѣрнокислыхъ соединеній изъ разрушенныхъ органическихъ веществъ. Поэтому хромокислый свинецъ и хромокислый барій нужно на фильтрѣ же растворить разбавленной азотною кислотою, фильтръ промыть небольшимъ количествомъ дестиллированной воды и къ фильтрату прибавить амміаку до слабо щелочной реакціи, — тогда хромокислые барій и свинецъ осаждаются въ чистомъ видѣ.

Растворъ хромокислыхъ соединеній подкисляютъ сѣрной кислотой и нагрѣваютъ со спиртомъ: жидкость окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Зеленое окрашиваніе зависитъ отъ образованія окиснаго соединенія хрома.

Количественное опредѣленіе хрома.

Лучше всего количественно опредѣляется хромъ въ видѣ хромокислыхъ солей посредствомъ титрованія сѣрноватистокислымъ натріемъ. Хромокислыя соли въ присутствіи сѣрной кислоты разлагаютъ іодистый калій, выдѣляя свободный іодъ, который и титруютъ, послѣ прибавленія нѣсколько капель крахмальнаго клейстера, $^1/_{10}$ⁿ сѣрноватистокислымъ натріемъ, азотная кислота или азотнокислыя соли должны отсутствовать:

$$K_2 Cr_2 O_7 + 6 KJ + 7 H_2 SO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + 6 J + 4 K_2 SO_4 + 7 H_2O.$$

$$2 J + 2 Na_2 S_2 O_3 = Na_2 S_4 O_6 + 2 Na J.$$

1 куб. ц. $^1/_{10}$ⁿ $Na_2 S_2 O_3$ = 0,004916 $K_2 Cr_2 O_7$ или 0,001739 Cr.

Барій Ba.

Для открытія барія сжигаютъ органическія вещества съ селитрой и сплавъ обрабатываютъ разбавленной сѣрной

кислотой, или можно при разрушенiи съ хлоромъ поступать какъ сказано на стр. 23. Весь барiй при этомъ переходитъ въ сѣрнокислое соединенiе. Сѣрнокислый барiй сплавляютъ съ углекислымъ калiемъ и содой, послѣ охлажденiя сплавъ растворяютъ въ теплой водѣ, при чемъ углекислый барiй не растворяется. Послѣ тщательнаго промыванiя его растворяютъ въ уксусной или соляной кислотѣ и изслѣдуютъ.

Сѣрная кислота въ растворѣ барiя даетъ бѣлый кристаллическiй осадокъ:

$$Ba\,Cl_2 + H_2\,SO_4 = Ba\,SO_4 + 2\,HCl.$$

Хромокислый или двухромокислый калiй даютъ желтый осадокъ хромокислаго барiя, нерастворимый въ уксусной кислотѣ, растворимый въ соляной и азотной:

$$Ba\,Cl_2 + K_2\,Cr\,O_4 = Ba\,Cr\,O_4 + 2\,K\,Cl.$$

$$Ba\,Cl_2 + K_2\,Cr_2\,O_7 + H_2O = Ba\,Cr\,O_4 + 2\,KCl + H_2\,Cr\,O_4.$$

Углекислыя соли даютъ бѣлый осадокъ углекислаго барiя:

$$Ba\,Cl_2 + Na_2\,CO_3 = Ba\,CO_3 + 2\,Na\,Cl.$$

Безцвѣтное пламя газовой горѣлки Бунзена окрашивается барiевыми солями въ зеленый цвѣтъ.

Количественное опредѣленiе барiя.

Приблизительно къ одному грамму хлористаго барiя прибавляютъ 100 куб. ц. воды и 5 куб. ц. разбавленной соляной кислоты 1 : 3, закрываютъ большимъ часовымъ стекломъ, нагрѣваютъ на сѣткѣ до кипяченiя и прибавляютъ постепенно тоже нагрѣтую разбавленную сѣрную кислоту 1 : 4, продолжая кипятить. Лучше всего разбавленную сѣрную кислоту разбавить еще пятью частями нагрѣтой воды. Кипяченiе продолжаютъ послѣ прибавленiя всей сѣрной кислоты еще нѣсколько минутъ, даютъ охлаждаться, при чемъ сѣрнокислый барiй выдѣляется кристаллически, отфильтровываютъ на хорошо высушенномъ взвѣшенномъ фильтрѣ, осадокъ промываютъ тщательно нагрѣтой водою, высушиваютъ при 100^0 до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ.

$$100\,Ba\,SO_4 = 56{,}20\,Ba.$$

Перегонка.

Вещества ядовитыя, улетучивающіяся съ водяными парами, отдѣляютъ отъ остальныхъ веществъ перегонкою.

Колбу или реторту, въ которой совершаютъ перегонку, наполняютъ до одной трети объема и соединяютъ съ холодильникомъ Либиха, а перегонъ собираютъ въ колбочку. Перегонка производится на песчаной или хлоркальціевой банѣ и, чтобы не пригорѣло вещество, не должна совершаться до суха. Рекомендуется пользоваться при перегонкѣ слѣдующимъ приборомъ:

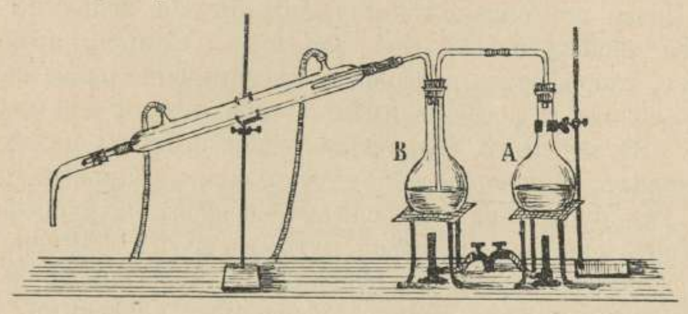


Рис. 4.

Колба (А) съ водою для полученія водяного пара соединяется чрезъ трубку посредствомъ каучуковой смычки съ трубкой, проходящей чрезъ пробку колбы (В) почти до дна. Въ колбу (В) вливаютъ испытуемое вещество и соединяютъ газоотводной трубкой съ Либиховскимъ холодильникомъ, на которомъ находится форстосъ. Колбочки, въ которыхъ собирается отгонъ, поднимаютъ такъ высоко, что трубочка форстоса проходитъ чрезъ все горлышко колбы. При перегонкѣ сначала нагрѣваютъ воду въ колбѣ до кипяченія, присоединяютъ вторую колбу и нагрѣваютъ тогда послѣднюю. Обѣ колбы ставятъ на сѣтки. По окончаніи перегонки колбы А и В, соединенныя резиновой смычкой, разнимаютъ, чтобы при охлажденіи не перешла изъ колбы В въ колбу А жидкая часть объекта изслѣдованія. Испытуемыя вещества, если они представляютъ собою большія твердыя массы, размельчаютъ и прибавляютъ къ нимъ столько воды, чтобы получилась жидкость. Затѣмъ подкисляютъ ихъ винной или сѣрной кисло-

той и перегоняютъ. Во время перегонки пріемники нужно перемѣнить, если замѣчается, что свойства перегоняющейся жидкости измѣняются, напр. прекращаютъ перегоняться жирныя капли, плавающія надъ водою или падающія на дно пріемника, или же въ жидкости пріемника появляются струйки и т. п. Кромѣ этого въ первыхъ порціяхъ перегона обыкновенно содержится больше вещества, чѣмъ въ слѣдующихъ; если перегонять только въ одинъ пріемникъ, то перегоняемое вещество будетъ сильно разбавляемо водою. Изслѣдованіе нужно начать съ послѣднихъ порцій перегона, потому что этимъ достигается экономія матеріала.

Почти всѣ сильнодѣйствующія летучія вещества отличаются свойственнымъ имъ запахомъ. Спиртъ, амиловый спиртъ, хлороформъ, карболовая кислота, синильная кислота, нитробензолъ и фосфоръ имѣютъ характерный для нихъ запахъ. Въ перегонѣ, если вещества не были въ малыхъ количествахъ, на поверхности будутъ плавать амиловый спиртъ, а на днѣ будетъ находиться нитробензолъ и хлороформъ; перегонъ можетъ получиться мутнымъ вслѣдствіе неполнаго растворенія перегнанныхъ веществъ, — карболовая кислота, салициловая кислота, тимолъ, бензойный альдегидъ. Судя по полученнымъ даннымъ, мы можемъ предполагать присутствіе того или другого вещества и приступить къ изслѣдованію соотвѣтствующими реактивами.

Фосфоръ P.

Чистый фосфоръ почти безцвѣтенъ, но при продолжительномъ стояніи онъ окрашивается въ желтый цвѣтъ. При низкой температурѣ онъ хрупокъ, а при обыкновенной мягокъ, какъ воскъ, плавится при $+44,3^\circ$ C. и имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,83. Желтый фосфоръ весьма ядовитъ и при окисленіи кислородомъ влажнаго воздуха распространяетъ непріятный чесночный запахъ и ядовитые пары. Кромѣ того онъ при этомъ свѣтится. Свѣтъ этотъ хорошо видно въ темнотѣ даже при весьма маломъ количествѣ фосфора. Свѣченіе фосфора зависитъ отъ улетучиванія и медленнаго окисленія фосфора въ фосфористую, фосфорную кислоту и

образованія фосфористаго водорода. На этомъ свойствѣ основано открытіе фосфора въ судебной химіи. Фосфоръ, благодаря своему сильному сродству къ кислороду, скоро окисляется въ животномъ организмѣ[1]), а такъ какъ нѣкоторыя соединенія фосфора являются нормальными въ животномъ организмѣ, то въ такихъ случаяхъ, гдѣ подозрѣвается фосфоръ, слѣдуетъ немедленно приступать къ анализу, пока фосфоръ еще не вполнѣ окислился. Нѣкоторыя вещества, какъ спиртъ, скипидаръ, эфиръ, карболовая кислота, хлороформъ, эфирныя масла, сулема, сѣрнокислая мѣдь[2]) и т. п. вредятъ свѣченію.

Открытіе фосфора.

Проба Шерера[3]).

Какъ предварительной пробой для открытія фосфора можно пользоваться способомъ Шерера. Испытуемое вещество размельчаютъ, смѣшиваютъ съ водою до полученія кашицы, подкисляютъ винной кислотой и въ Эрленмейеровской колбѣ закупориваютъ пробкой. Къ пробкѣ прикрѣплены двѣ полоски фильтровальной бумаги; одна смочена растворомъ уксуснокислаго свинца, другая растворомъ азотнокислаго серебра. Колбу оставляютъ на нѣсколько часовъ въ тепломъ мѣстѣ и отъ времени до времени взбалтываютъ. Если почернѣетъ бумажка, смоченная азотнокислымъ серебромъ, а другая остается неизмѣненною, то это указываетъ на присутствіе фосфора — фосфористое серебро — но этой одной реакціей удовлетворяться не слѣдуетъ въ томъ случаѣ, если она дала отрицательный результатъ. Равно какъ и

1) При благопріятныхъ условіяхъ фосфоръ можетъ сохраняться довольно долго. Jaksch Vergiftungen, Kobert, Intoxication и J. Schindelmeiser Zeit. f. öffentliche Chemie. 1902. Часть фосфора при отравленіяхъ переходитъ въ видѣ неизвѣстнаго соединенія въ мочу; при перегонкѣ оно не свѣтится, но даетъ съ серебромъ черные осадки.

2) Сѣрнокислая мѣдь окисляетъ фосфоръ въ фосфорную кислоту, образуя предварительно соединеніе мѣди съ фосфоромъ.

3) Liebigs Annalen **112**, 214. 1859.

тогда, когда обѣ бумажки чернѣютъ, нельзя придавать одному этому факту положительное значеніе.

Способъ Мичерлиха[1]).

Измельченныя вещества смѣшиваютъ съ водою до полученія жидкой смѣси и, подкисливъ винной кислотой, вливаютъ въ колбу, которую соединяютъ длинной согнутой стеклянной трубочкой съ холодильникомъ Мичерлиха или Либиха; жидкость перегоняютъ въ маленькій пріемникъ — колбочку — при слабомъ огнѣ. Перегонка должна произ-

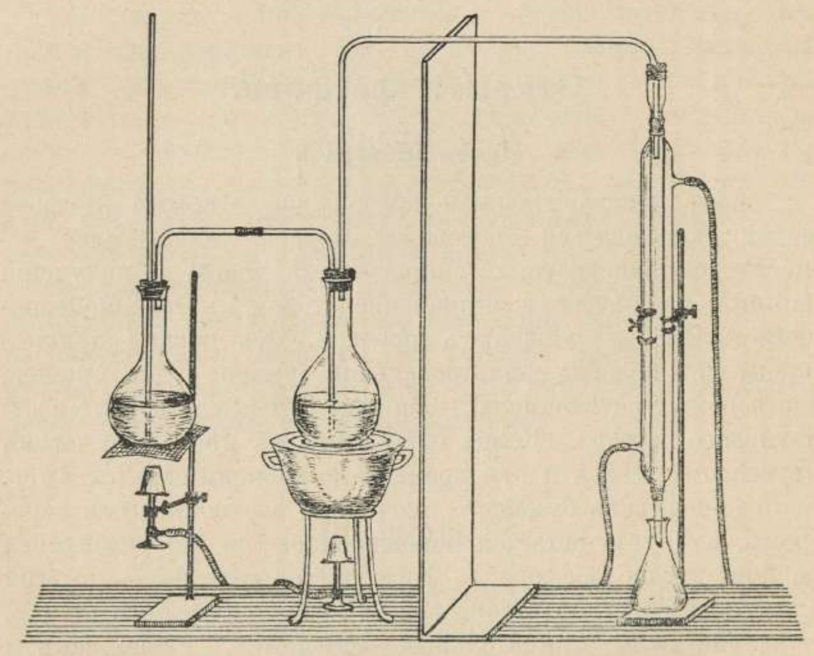


Рис. 5.

водиться въ темной комнатѣ. Во время перегонки въ стеклянной трубочкѣ замѣчается свѣченіе. Оно усиливается въ первой половинѣ холодильника, въ которой образуются прыгающія кольца. На днѣ пріемника собирается перегоняющійся фосфоръ въ видѣ маленькихъ шариковъ. Вмѣстѣ

1) Journal f. pract. Chemie **66**, 233. 1855.

съ фосфоромъ въ перегонѣ находится и фосфористая кислота. Водную жидкость сливаютъ съ фосфора и выпариваютъ съ избыткомъ хлорной воды, при чемъ фосфористая кислота окисляется въ фосфорную, которую открываютъ, послѣ прибавленія амміака, магнезіальной смѣсью или, послѣ прибавленія излишка азотной кислоты, растворомъ молибденнокислаго аммонія.

Для лучшаго наблюденія за свѣченіемъ при малыхъ количествахъ фосфора совѣтуемъ между колбой и холодильникомъ поставить черную L образную доску, приближая ее къ колбѣ съ испытуемымъ веществомъ. Короткій конецъ Г образной трубки долженъ находиться ниже трубочки, чрезъ которую вытекаетъ вода изъ холодильника. Фосфоръ также лучше отгоняется водянымъ паромъ, а колбу съ испытуемымъ веществомъ ставятъ на водяную или песчаную баню (рис. 5).

Способъ Дюсартъ-Блондло [1]).

Фосфоръ отгоняютъ какъ при способѣ Мичерлиха изъ подкисленной винною кислотою жидкости. Чтобы уменьшить окисленіе фосфора, сначала вытѣсняютъ воздухъ угольной кислотою. Перегоняющійся фосфоръ собираютъ въ колбочкѣ съ среднимъ растворомъ азотнокислаго серебра, въ которомъ по мѣрѣ перегонки осаждается черное фосфористое серебро: [2])

$$H_3PO_3 + 6H = H_3P + 3H_2O.$$
$$6AgNO_3 + 2H_3P = 2Ag_3P + 6HNO_3.$$
$$Ag_3P + 3H = H_3P + 3Ag.$$

При стояніи фосфористое серебро разлагается на серебро и фосфорную кислоту:

$$2Ag_3P + 5O + 3H_2O = 6Ag + 2H_3PO_4.$$

1) Описано здѣсь видоизмѣненіе способа Дюсартъ и Блондло, а не первоначальный, — авторы тогда прямо подвергали измельченныя внутренности дѣйствію цинка и сѣрной кислоты. Journ. de Pharmac. et de Chem. (**3**) **40**, 25. Compt. rend. **43**, 1126. 1856; **52**, 1197. 1861.

2) Перегонъ, содержащій фосфоръ, даетъ съ растворомъ сѣрнокислой мѣди также черный осадокъ.

Черный осадокъ отфильтровываютъ на небольшой фильтръ, промываютъ водою и изслѣдуютъ въ аппаратѣ, предложенномъ Дюсартъ-Блондло.

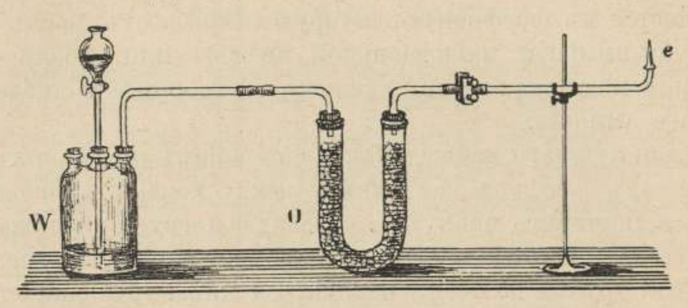


Рис. 6.

Этотъ приборъ состоитъ изъ вульфовой стклянки (W) съ тремя отверстіями. Одно закупорено пробкою и служитъ для приливанія фосфористаго серебра; въ другое вставлена чрезъ пробуравленную пробку дѣлительная воронка съ краномъ; въ третье вставлена газоотводная стеклянная трубка, согнутая подъ прямымъ угломъ. Къ газоотводной трубкѣ прикрѣплена U (o) образная трубка, наполненная кусочками пемзы, смоченными крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали для поглощенія могущаго выдѣлиться сѣрнистаго водорода. Другой конецъ U образной трубки соединенъ съ тугоплавкой, стеклянной, согнутой подъ прямымъ угломъ трубкой, къ концу которой припаянъ платиновый наконечникъ (e). Всѣ части прибора соединены каучуковыми трубками; на одной изъ нихъ, именно соединяющей стеклянную трубочку съ U образной, находится зажимъ съ винтиками. Въ вульфовую стклянку кладутъ нѣсколько кусочковъ раздробленнаго химически чистаго цинка, свободнаго отъ фосфора, и прибавляютъ чрезъ дѣлительную воронку понемногу разбавленной сѣрной кислоты (1:5). Когда весь воздухъ вытѣсненъ изъ прибора, тогда зажигаютъ выходящій изъ платиноваго наконечника водородъ, регулируя пламя завинчиваніемъ и отвинчиваніемъ зажима. Чрезъ закупоренное первое отверстіе приливаютъ фосфористое серебро и закрываютъ опять пробкой:

$$Ag_3P + 3H = PH_3 + 3Ag.$$

Безцвѣтное пламя окрашивается въ зеленый цвѣтъ отъ горящаго фосфористаго водорода.

Для удачнаго опыта нужно фосфористое серебро скоро испытать въ приборѣ Дюсартъ-Блондло, ибо при стоянiи оно довольно быстро разлагается, выдѣляя металлическое серебро, а соединенiе фосфора окисляется въ фосфорную кислоту, не дающую больше фосфористаго водорода. Особенно быстро происходитъ это окисленiе, если присутствуетъ свободная азотная кислота, полученная при разложенiи азотнокислаго серебра фосфористымъ водородомъ.

Способъ Эстеррейхера-Габермана[1]).

При опредѣленiи фосфора по способу Мичерлиха свѣченiе перегона сильно затѣняется, оно можетъ остаться и со-

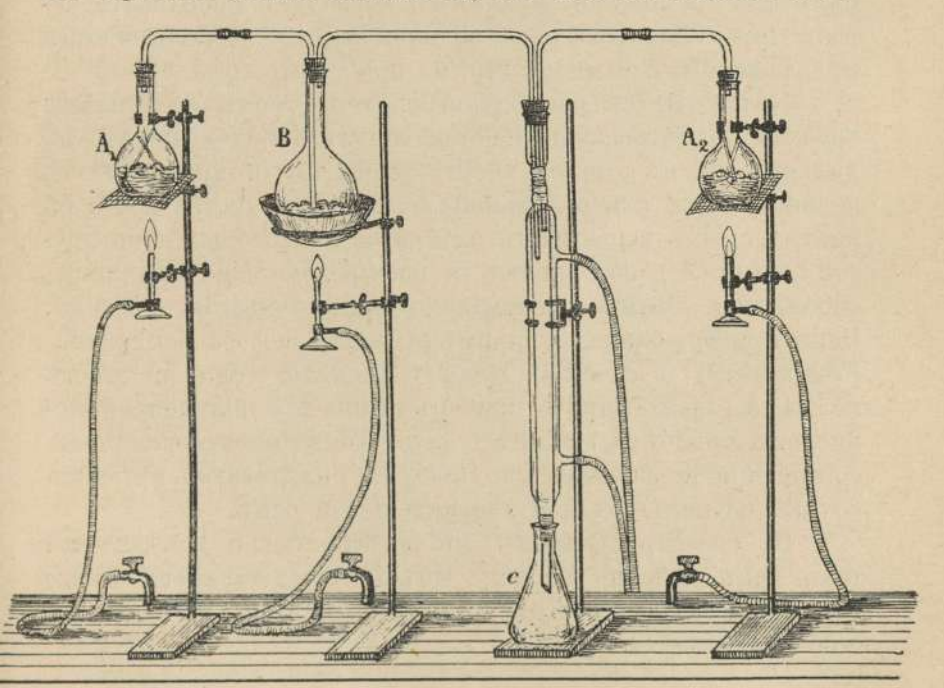


Рис. 7

всѣмъ незамѣченнымъ, если въ жидкой смѣси присутствуютъ спиртъ и карболовая кислота. До Габермана было замѣчено,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie **40**, 72. 1901.

что капли перегона, содержащія спиртъ и фосфоръ, свѣтятся при паденіи въ воду, т. е. при разбавленіи. Эстеррейхеръ и Габерманъ и воспользовались этимъ наблюденіемъ — хотя они этого и не говорятъ въ своемъ сообщеніи; они примѣнили его въ томъ отношеніи, что во время перегонки приливали воду каплями или тонкой струею уже въ саму трубку Либиховскаго холодильника. Чѣмъ больше содержится спирта въ испытуемомъ матеріалѣ, тѣмъ сильнѣе долженъ быть притокъ воды. При такомъ видоизмѣненіи способъ дѣйствительно становится чувствительнымъ.

Эта чувствительность усиливается еще больше, если воспользоваться для перегонки предложеннымъ нами[1]) видоизмѣненіемъ, именно: приливать не воду, а пропускать черезъ трубку холодильника водяной паръ и воспользоваться предложеннымъ нами на стр. 63 приборомъ (рис. 7).

Колба (B) съ изслѣдуемымъ веществомъ соединяется трубкой съ вертикально поставленнымъ Либиховскимъ холодильникомъ, въ который посредствомъ другой трубки идутъ водяные пары изъ отдѣльной колбы (A_2). Далѣе колба съ изслѣдуемымъ веществомъ находится въ сообщеніи съ другой колбой (A_1), изъ которой въ нее проходитъ водяной паръ, способствуя этимъ равномѣрному улетучиванію фосфора. Нашъ приборъ одинаково примѣнимъ для способа Neubauer'a-Fresenius'a[2]) и способа Дюсартъ-Блондло, если на мѣстѣ колбы (A_1) присоединить приборъ Киппа для полученія углекислоты, а колбу (A_2) вовсе удалить. Тогда, понятно, свѣченіе совершенно не наблюдается. Колбу (A_1) нагрѣваютъ въ этомъ случаѣ на песчаной или хлоркальціевой банѣ.

На способъ Мукерія[3]) мы здѣсь только указываемъ, такъ какъ онъ по нашему мнѣнію представляетъ собою видоизмѣненіе способа Дюсартъ-Блондло и при томъ еще не особенно удачное.

---

1) Рецептъ. 2, 18. 1903. Предложенный нами приборъ для открытія фосфора болѣе удобенъ и въ точности открытія фосфора ничѣмъ не уступаетъ прибору Hilger-Nattermann'a. (Forschungsber. und Lebensmitt. und ihre Bezieh. z. Hygiene. 4, 241—258. 1897.)

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1. 12. 1862.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 72. 1901.

Количественное опредѣленіе фосфора.

Къ перегону, содержащему фосфористое серебро и продукты окисленія фосфора, прибавляютъ царской водки или хлорной воды и оставляютъ на нѣсколько часовъ; потомъ жидкость медленно выпариваютъ на водяной банѣ до суха, прибавляя отъ времени до времени новое количество хлорной воды, если она была взята для окисленія. Остатокъ разбавляютъ водою, хлорное серебро отфильтровываютъ, фильтратъ усредняютъ амміакомъ и прибавляютъ магнезіальную смѣсь. Осадокъ собираютъ на фильтрѣ, промываютъ водою, содержащей амміакъ, и высушиваютъ при 105°. Сухое амміачно-магнезіальное соединеніе фосфорной кислоты переносятъ въ тигель, фильтръ сжигаютъ, золу присоединяютъ къ содержимому тигля и все прокаливаютъ до полученія пирофосфорнокислаго магнія. Послѣ охлажденія въ эксикаторѣ взвѣшиваютъ и вычисляютъ изъ пирофосфорнокислаго магнія количество фосфора.

$$100\ Mg_2 P_2 O_7 = 27{,}93\ P.$$

Синильная кислота HCN.

Чтобы открыть синильную кислоту, разбавляютъ водою измельченныя вещества и, подкисливъ винной кислотой, подвергаютъ перегонкѣ. Въ перегонѣ получается водный растворъ синильной кислоты съ запахомъ горькихъ миндалей. Въ сомнительныхъ случаяхъ, гдѣ подозрѣваются желтая и красная кровяныя соли, вмѣсто винной кислоты къ испытуемому веществу прибавляютъ двууглекислой соды и перегоняютъ при слабомъ нагрѣваніи (Jacquemin). Поступаютъ также и слѣдующимъ образомъ: къ изслѣдуемому веществу прибавляютъ крѣпкій растворъ чистаго углекислаго натра и во время перегонки пропускаютъ медленную струю углекислоты. Выдѣляющаяся въ первомъ и второмъ случаѣ углекислота вытѣсняетъ лишь синильную кислоту, а не желѣзосинильную или желѣзистосинильную кислоты. Но нужно припомнить, что если въ объектѣ изслѣдованія будетъ примѣшано больше полпроцента желтой кровяной

соли, то тогда и при примѣненіи углекислоты можетъ появляться въ перегонѣ синильная кислота. Мало примѣнимо и предложеніе Драгендорфа осаждать въ объектѣ изслѣдованія желтую и красную кровяную соль прибавленіемъ кислыхъ растворовъ закисныхъ и окисныхъ соединеній желѣза.

Какъ теперь общеизвѣстно, синильная кислота въ присутствіи сѣрнистого водорода, амміака и гидрата закиси желѣза образуетъ желтую кровяную соль [1]).

Перегонъ испытываютъ слѣдующими реактивами на присутствіе синильной кислоты: Бумажка [2]), смоченная свѣжей настойкой бакаутовой смолы и растворомъ сѣрнокислой мѣди, окрашивается, если держать надъ перегономъ, въ синій цвѣтъ. Эта реакція была предложена Шенбейномъ, но она не имѣетъ того значенія, которое было ей первоначально приписано, такъ какъ перекись водорода, озонъ и др. также даютъ эту реакцію.

Перегонъ съ растворомъ азотнокислаго серебра даетъ бѣлый осадокъ, растворимый въ амміакѣ и въ растворѣ синеродистаго калія, съ образованіемъ двойного соединенія, но осадокъ этотъ не растворимъ въ азотной кислотѣ. При продолжительномъ кипяченіи съ крѣпкой азотной кислотой синеродистое серебро разлагается, образуя азотнокислое серебро, азотъ и углекислоту. Галоидоводородныя соединенія серебра при этомъ не разлагаются. Лучше всего нагрѣваніе произвести по способу Каріуса въ запаянной стеклянной трубкѣ при 180^0 въ продолженіи 2—3 часовъ.

$$Ag\,NO_3 + H\,CN = Ag\,CN + H\,NO_3.$$
$$Ag\,CN + NH_3 = Ag\,CN.\,NH_3.$$
$$Ag\,CN + K\,CN = Ag\,CN.\,KCN.$$

Синеродистое серебро растворяется также въ растворѣ сѣрноватистокислаго натрія:

$$Ag\,CN + Na_2\,S_2\,O_3 = Ag\,Na\,S_2\,O_3 + Na\,CN.$$

1) H. Kunz-Krause. Zeitschrift f. angew. Chem. 652. 1901.

2) Бумажка приготовляется слѣдующимъ образомъ: полоски хорошей фильтровальной бумаги пропитываютъ спиртовымъ растворомъ бакаутовой смолы (1:10) и послѣ высыханія смачиваютъ разбавленнымъ растворомъ мѣднаго купороса (1:1000). При храненіи эти бумажки скоро теряютъ свою чувствительность.

Къ перегону прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра до щелочной реакціи, нѣсколько капель раствора сѣрнокислой закиси, полуторахлористаго желѣза и слабо нагрѣваютъ; послѣ прибавленія къ этой смѣси нѣсколькихъ капель разведенной соляной кислоты, получается синій осадокъ берлинской лазури. Если въ перегонѣ находилось очень мало синильной кислоты, то получается зеленовато-окрашенная жидкость, въ которой при нѣкоторомъ стояніи образуется синій осадокъ:

$$Fe\,SO_4 + 2\,Na\,OH = Fe\,(OH)_2 + Na_2\,SO_4.$$
$$Fe\,(OH)_2 + 6\,Na\,CN = Na_4\,Fe\,CN_6 + 2\,Na\,OH.$$
$$x\,Fe\,(OH)_2 + x\,O + x\,H_2\,O = x\,Fe_3\,(OH)_8 + x\,Fe_2\,(OH)_6.$$
$$Fe_3\,(OH)_8 + 8\,HCl = Fe\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl_3 + 8\,H_2\,O.$$
$$3\,Na_4\,Fe\,CN_6 + 4\,Fe\,Cl_3 = Fe_4\,(Fe\,CN_6)_3 + 12\,Na\,Cl.$$
$$Fe_4\,(OH)_6 + 12\,Na\,CN = 2\,Na_3\,Fe\,CN_6 + 6\,Na\,OH.$$
$$2\,Na_3\,Fe\,CN_6 + 3\,Fe\,Cl_2 = Fe_3\,(Fe\,CN_6)_2 + 6\,Na\,Cl.$$

Къ небольшой части перегона прибавляютъ растворъ амміака или ѣдкаго натра и затѣмъ сѣрнистый аммоній; жидкость выпариваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ и подкисляютъ соляной кислотой. Этотъ растворъ отъ прибавленія полуторахлористаго желѣза окрашивается въ красный цвѣтъ. Реакція основывается на образованіи роданистаго аммонія или натра.

$$Na\,CN + (NH_4)_2\,Sx = Na\,CN\,S + (NH_4)_2\,Sx - 1.$$
$$Fe\,Cl_3 + 3\,Na\,CN\,S = Fe\,(CN\,S)_3 + 3\,Na\,Cl.$$

Къ перегону прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкаго кали и нагрѣваютъ съ воднымъ растворомъ пикриновой кислоты, — получается вишневокрасное окрашиваніе отъ изопурпуровокислаго калія:

$$C_6\,H_3\,N_3\,O_7 + 3\,KCN + 2\,H_2\,O = C_8\,H_4\,K\,N_5\,O_6 + NH_3 + K_2\,CO_3.$$

Способъ Барфэда.

Эфиръ изъ кислыхъ водныхъ жидкостей извлекаетъ только синильную кислоту, но желѣзосинеродистая или желѣзистосинеродистая кислоты остаются въ растворѣ. Измельченное вещество разбавляютъ водою и подкисляютъ сѣрной или винной кислотой и взбалтываютъ въ стеклянномъ цилиндрѣ нѣсколько разъ съ эфиромъ. Эфирную вытяжку

сливаютъ и взбалтываютъ въ дѣлительной воронкѣ съ слабымъ растворомъ ѣдкаго натра. Послѣ отдѣленія эфира щелочную жидкость подкисляютъ винной кислотой и подвергаютъ перегонкѣ; перегонъ изслѣдуютъ на синильную кислоту, какъ это выше описано.

Открытіе синеродистой ртути. Синеродистую ртуть извлекаютъ по способу Барфэда эфиромъ; въ остаткѣ послѣ отгонки синильной кислоты ртуть открываютъ обычными реактивами.

Опредѣленіе синильной кислоты и синеродистаго калія по Коберту[1]) въ крови и мочѣ.

Нормальная кровь, какъ и кровь отравленныхъ синильной кислотой имѣютъ одинаковый спектръ поглощенія, именно оксигемоглобина: двѣ черныя полосы въ желтозеленой части спектра. Чрезъ 6—24 ч. нормальная кровь показываетъ спектръ возстановленнаго гемоглобина, т. е. только одну черную полосу въ желтозеленой части спектра, а спектръ крови, содержащей синильную кислоту, не измѣняется, а имѣетъ еще полосу свѣже нормальной крови оксигемоглобина.

Далѣе однопроцентный водный растворъ крови, содержащей синильную кислоту, послѣ прибавленія 0,1% раствора красной кровяной соли, остается краснымъ, а не содержащей синильной кислоты окрашивается въ бурый цвѣтъ. Первый показываетъ обычный спектръ крови, содержащей синильную кислоту, а второй — спектръ метгемоглобина, именно — одну полосу поглощенія въ красной части спектра.

Для испытанія мочи на присутствіе синильной кислоты прибавляютъ приблизительно одинъ процентъ дефибринированой крови и изслѣдуютъ тѣмъ же путемъ, какъ онъ описанъ для крови.

Количественное опредѣленіе синильной кислоты.

Количественно синильную кислоту опредѣляютъ или въ видѣ синеродистаго серебра посредствомъ осажденія пе-

1) Ueber Cyanmethaemoglobin und den Nachweis der Blausäure. Stuttgart 1891.

регона азотнокислымъ серебромъ въ присутствіи свободной азотной кислоты. Осадокъ хорошо промываютъ водою и осторожно высушиваютъ его при 100° С. на предварительно взвѣшенномъ и высушенномъ фильтрѣ. Или-же титрованіемъ съ $^{1}/_{10}{}^{n}$ растворомъ азотнокислаго серебра. Прибавляютъ избытокъ $^{1}/_{10}{}^{n}$ раствора азотнокислаго серебра и титруютъ обратно $^{1}/_{10}{}^{n}$ растворомъ роданистаго аммонія, индикаторомъ служитъ капля раствора двойного соединенія сѣрнокислаго аммонія съ сѣрнокислой окисью желѣза.

$$100\ AgCN = 20{,}15\ HCN.$$

$$1\ \text{куб. ц.}\ ^{1}/_{10}{}^{n}\ AgNO_3 = 0{,}0027\ HCN.$$

При количественномъ опредѣленіи синильной кислоты мы каждый разъ должны имѣть ввиду, что въ перегонѣ могутъ находиться слѣды соляной кислоты, въ особенности, если мы объектъ изслѣдованія подкисляли сѣрной кислотой. Для отдѣленія синильной кислоты отъ соляной принято было запаивать въ стеклянныхъ трубкахъ серебряные осадки съ избыткомъ крѣпкой азотной кислоты и нагрѣвать при 180° въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ въ особыхъ печахъ, тогда синеродистое серебро разлагается нацѣло и галоидное соединеніе серебра не измѣняется. Недавно рекомендовалъ Plimmer[1]) къ смѣси хлористоводороднаго серебра и синеродистаго прибавить разбавленную азотную кислоту и перегонять, тогда въ пріемникъ, въ которомъ находится растворъ азотнокислаго серебра, переходитъ синильная кислота, и получается осадокъ синеродистаго серебра. Если осадки были свѣже получены, то синильная кислота отщепляется количественно. Избѣгать можно всѣ эти операціи, если примѣнить способъ Pringsheim'а[2]), рекомендовавшаго его для скораго опредѣленія галоидовъ въ ихъ органическихъ соединеніяхъ посредствомъ перекиси натра. Испытуемое вещество (0,2 гр.) смѣшиваютъ съ перекисью натра въ стальномъ тиглѣ, крышечка котораго имѣетъ отверстіе, съ сгораемымъ веществомъ (сахаромъ и т. д). Тигелекъ ставятъ въ чашку съ водою, зажигаютъ смѣсь чрезъ отверстіе крышечки посредствомъ

1) Chem. News **89**, № 2302. p. 19. 1904.
2) Ber. d. deut. chem. Gesells. **36**, 4244. 1903.

раскаленной проволоки; послѣ сгоранія въ чашку вливаютъ столько воды, чтобы тигель былъ покрытъ ей, жидкость фильтруютъ отъ угля, нейтрализуютъ азотной кислотой и осаждаютъ галоидъ посредствомъ азотнокислаго серебра.

Для нашей цѣли сухія соединенія серебра, опредѣливъ предварительно вѣсъ, смѣшиваютъ съ перекисью натрія и сахаромъ, сгижаютъ какъ выше описано, причемъ синеродистое и галоидное серебро разлагаются, галоидъ съ перекисью натра образуетъ галоидное соединеніе натра, а синильная кислота разлагается нацѣло, послѣ фильтраціи въ подкисленномъ азотной кислотой фильтратѣ опредѣляютъ азотнокислымъ серебромъ только галоидъ. Реакція протекаетъ, какъ мы могли убѣдиться многими опытами, количественно.

Этиловый спиртъ C_2H_5OH.

Крѣпкій спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,806 при 0° и 0,794 при 15°; кипитъ при 78,4°. При смѣшеніи съ водою смѣсь разогрѣвается.

Для открытія спирта въ перегонѣ пользуются реакціей Lieben'a. Къ перегону прибавляютъ растворъ іода въ ѣдкомъ кали или натрѣ, нагрѣваютъ приблизительно до 60° С. Послѣ остыванія выдѣляются желтые шестигранные кристаллики іодоформа. Іоду въ растворъ ѣдкаго кали слѣдуетъ прибавить столько, сколько требуется послѣднему для окраски въ темножелтый цвѣтъ:

$$C_2H_5OH + 8\,J + 6\,Na\,OH = CHJ_3 + 5\,Na\,J + Na\,CHO_2 + 5\,H_2O.$$

При нагрѣваніи содержащей спиртъ жидкости съ сѣрной кислотой и растворомъ двухромокислаго калія получается зеленое окрашиваніе и запахъ альдегида.

Эту реакцію даютъ и другія органическія вещества:

$$3\,C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = 3\,CH_3COH + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O.$$

Къ перегону, содержащему спиртъ, прибавляютъ кусочекъ ѣдкаго кали, нѣсколько капель сѣроуглерода и даютъ ему стоять нѣкоторое время. Когда часть сѣроуглерода улетучилась, прибавляютъ каплю раствора молибденовокислаго

аммонія и подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой. Если жидкость содержала спиртъ, то получается красное окрашиваніе.

Жидкости, содержащія значительное количество спирта, при нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой и уксуснокислымъ натріемъ, даютъ запахъ уксуснаго эфира:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_3O_2Na = C_2H_5C_2H_3O_2 + NaHSO_4.$$

Бертело для открытія спирта рекомендуетъ пользоваться реакціею съ хлористымъ бензоиломъ. Перегонъ взбалтываютъ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра и нѣсколькими каплями хлористаго бензоила, до исчезновенія запаха послѣдняго и до появленія запаха бензойнаго этиловаго эфира:

$$C_2H_5OH + C_6H_5COCl + NaOH = C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + H_2O.$$

Ацетонъ CH_3COCH_3.

Ацетонъ представляетъ собою жидкость съ пріятнымъ мятнокамфорнымъ запахомъ; растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; кипитъ при 56°; удѣльный вѣсъ его при 15° = 0,8008. Въ водныхъ растворахъ ацетонъ открывается слѣдующими реакціями:

Водный растворъ ацетона даетъ съ іодомъ и щелочью желтый осадокъ некристаллическаго іодоформа.

Слабый водный растворъ нитропрусидъ-натрія даетъ съ небольшимъ количествомъ щелочи въ присутствіи ацетона темнокрасное окрашиваніе, переходящее отъ уксусной кислоты въ пурпурокрасное.

Эта реакція[1]) свойственна многимъ другимъ кетонамъ и альдегидамъ. Если уксусная кислота содержитъ альдегидъ, то появляется зеленое окрашиваніе.

Къ раствору сулемы прибавляютъ спиртной растворъ ѣдкаго кали, до тѣхъ поръ, пока вся двухлористая ртуть разлагается, и получается окись ртути, жидкость будетъ имѣть

1) Nickel. Die Farbenreactionen etc. 84. 1890. Bela v. Bitto. Ueber das Nitroprusidnatrium als Reagens auf Aldehyde u. Ketone. Liebigs Annal. **267**, 372; **269**. 377; Zeitschrift f. analyt. Chem. **36**, 369. 1897.

ясно щелочную реакцію. Къ свѣжеосажденной окиси ртути въ щелочной жидкости прибавляютъ перегонъ, сильно взбалтываютъ и фильтруютъ. Если перегонъ содержалъ ацетонъ, то въ фильтратѣ находится растворенная ртуть, которую можно обнаружить хлорнымъ оловомъ или сѣроводородомъ.

Иногда и перегоны отъ гнившихъ внутренностей даютъ реакцію съ нитропрусиднатріемъ, какъ мы это не однократно наблюдали, но оно исчезаетъ отъ прибавленія уксусной кислоты и при стояніи.

Хлорофомъ $CH\,Cl_3$.

Хлороформъ — безцвѣтная подвижная жидкость, съ сильнымъ сладковатымъ запахомъ и жгуче-сладковатымъ вкусомъ; кипитъ при 62°, удѣльный вѣсъ при 15° = 1,497, мало растворяется въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ, жирныхъ и эфирныхъ маслахъ.

При слабомъ нагрѣваніи съ анилиномъ жидкости, содержащей хлороформъ и 30% спиртовой растворъ ѣдкаго кали, получается противный запахъ изонитрила:

$$CH\,Cl_3 + 3\,KOH + C_6\,H_5\,NH_2 = C_6\,H_5\,CN + 3\,KCl + 3\,H_2\,O.$$

0,1 гр. растворевнаго въ 2 куб. ц. воды резорцина при нагрѣваніи съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра и хлороформа даетъ красножелтое окрашиваніе.

Растворъ β нафтола въ спиртовомъ растворѣ ѣдкаго кали даетъ съ хлороформомъ при нагрѣваніи до 50° синее окрашиваніе.

Водный растворъ хлороформа возстановляетъ при нагрѣваніи фелинговую жидкость:

$$CH\,Cl_3 + 2\,Cu\,O + 5\,KOH = Cu_2\,O + 3\,K\,Cl + K_2\,CO_3 + 3\,H_2\,O.$$

Хлоралъ-гидратъ $CCl_3\,CH\,(OH)_2$.

Прозрачные кристаллы, плавящіеся при 58°, легко растворяются въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, эфирныхъ маслахъ, труднѣе въ бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и хлороформѣ. Съ водянымъ паромъ хлоралъ-гидратъ улетучивается. Изъ перегона хлоралъ-гидратъ можно извлечь эфиромъ; послѣ



испаренія эфира, при комнатной температурѣ, остаются кристаллики. Для полнаго выдѣленія хлоралъ-гидрата перегоняютъ испытуемое вещество со щелочью. Въ перегонѣ получается хлороформъ. Такъ какъ при нагрѣваніи хлоралъ-гидрата съ ѣдкимъ кали или натромъ получается хлороформъ и муравьинокислыя соли, то перегонъ даетъ всѣ частныя реакціи хлороформа:

$$C Cl_3\, CH(OH)_2 + Na\, OH = CH\, Cl_3 + Na\, CHO_2 + H_2O.$$

При продолжительномъ нагрѣваніи съ щелочами, въ особенности въ спиртныхъ растворахъ и хлороформѣ, омыляется нацѣло, образуя хлористоводородныя и муравьиныя соли. При нагрѣваніи съ аммiакомъ получается еще и синеродистое соединеніе.

Открытіе хлоралъ-гидрата въ мочѣ.

Въ мочу хлоралгидратъ переходитъ въ видѣ урохлораловой кислоты, которая представляетъ собою безцвѣтные игольчатые кристаллы, принимающіе видъ звѣзды; они не растворимы въ эфирѣ, легко растворяются въ водѣ и спиртѣ. Водный растворъ имѣетъ кислую реакцію и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Съ каліемъ, натріемъ, баріемъ и мѣдью урохлораловая кислота даетъ кристаллическія соли; возстановляетъ щелочные растворы серебра, мѣди и висмута. Изонитрильной реакціи она не даетъ.

Для открытія хлоралъ-гидрата въ мочѣ, послѣднюю по способу Меринга-Мускулуса [1]) выпариваютъ до густоты сиропа; подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой и кислую жидкость извлекаютъ смѣсью изъ двухъ объемовъ эфира и одного спирта. Спиртъ и эфиръ отгоняютъ, а остатокъ насыщаютъ растворомъ ѣдкаго кали, послѣ чего извлекаютъ 90° спиртомъ и къ спиртному раствору прибавляютъ эфиръ, которымъ осаждается урохлораловокислый калій; для очистки послѣдній растворяютъ опять въ водѣ, послѣ чего водный растворъ помѣщается въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой для кристаллизаціи. Затѣмъ кристаллы обработываютъ крѣпкимъ спиртомъ, растворяютъ ихъ въ водѣ и, прибавивъ

1) Ber. d. deut. chem. Gesell. **8**, 662. 1875; **15**, 1020. 1882.



соляной кислоты, извлекаютъ смѣсью спирта и эфира. Эфирную спиртную вытяжку выпариваютъ на водяной банѣ. Къ остатку прибавляютъ влажную окись серебра и отфильтровываютъ; перешедшее въ фильтратъ серебро осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ и, профильтровавъ, выпариваютъ жидкость до густоты сиропа, изъ котораго въ эксикаторѣ выкристаллизовывается урохлораловая кислота $C_8 H_{11} C_3 O_7$.

Способъ Кулиша[1]) основывается на распаденіи урохлораловой кислоты при дѣйствіи разбавленныхъ соляной или сѣрной кислотъ на трихлорэтиловый спиртъ, гликуроновую кислоту и далѣе фурфуролъ. Мочу выпариваютъ до густоты сиропа, послѣ охлажденія подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой и извлекаютъ три раза смѣсью эфира со спиртомъ (2:1). Спирто-эфирный растворъ выпариваютъ, къ остатку прибавляютъ 100 куб. ц. соляной кислоты уд. вѣса 1,06 или сѣрной кислоты уд. вѣса 1,1 и подвергаютъ перегонкѣ; когда приблизительно три четверти жидкости перешло въ перегонъ, послѣдній при помощи уксусноанилиновой бумажки испытываютъ на фурфуролъ; въ присутствіи его бумажка окрашивается въ красный цвѣтъ.

Открытіе хлороформа рядомъ съ хлоралъ-гидратомъ по Витали.

Аппаратъ Киппа, содержащій чистый цинкъ и чистую разведенную сѣрную кислоту соединяютъ съ дрекселевой стклянкой, наполненной до одной трети чистой перегнанной водою для промыванія водорода. Къ дрекселевой стклянкѣ посредствомъ каучуковой смычки присоединена стеклянная трубка, проходящая чрезъ пробку почти до дна колбы, съ дѣлительной воронкой, въ которой содержится перегонъ. Изъ колбы выходитъ другая газоотводная трубка, соединенная съ стеклянной трубкой, къ концу которой припаянъ платиновый наконечникъ. Когда весь воздухъ изъ прибора вытѣсненъ водородомъ, то водородъ зажигаютъ, изъ дѣлительной воронки постепенно вливаютъ перегонъ и въ безцвѣтное пламя погружаютъ мѣдную проволоку. Если хлоро-

1) Pharmaceut. Post. **30**, 303. 1897.

формъ, или другое улетучивающееся съ водородомъ галоид-содержащее соединеніе содержится въ испытуемомъ веществѣ, то пламя горитъ зеленоватымъ цвѣтомъ. Пользуются этой реакціей для открытія хлороформа въ присутствіи хлоралъ-гидрата, такъ какъ послѣдній не улетучивается съ водородомъ.

Открытіе хлороформа по способу Людвига.

Приборъ состоитъ изъ колбы, закрытой пробкой съ двумя отверстіями. Черезъ одно отверстіе проходитъ стеклянная трубка почти до дна колбы, въ которую вливаютъ перегонъ или изслѣдуемую жидкость. Въ другое отверстіе вставляютъ конецъ вытянутой и согнутой подъ прямымъ угломъ туго-плавкой трубки, наполненной хорошо промытымъ бисеромъ или грубо истолченымъ стекломъ. Тугоплавкая трубка во время опыта кладется въ желобокъ печки для элементарнаго анализа; къ открытому концу ея присоединяютъ U образную трубку Пелиго съ растворомъ азотнокислаго серебра. Трубку, доходящую почти до дна колбы, соединяютъ съ газометромъ, наполненнымъ чистымъ воздухомъ или кислородомъ. Стеклянную трубку съ бисеромъ накаливаютъ, а изъ газометра пускаютъ медленно воздухъ или кислородъ, очищенный крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали. Хлороформъ, проходя чрезъ накаленную трубу, разлагается, выдѣляя хлористый водородъ, и растворъ азотнокислаго серебра начинаетъ мутнѣть отъ образованія хлористаго серебра. Понятно, не одинъ хлороформъ, но и всѣ остальныя летучія галоидсодержащія соединенія даютъ эту реакцію. Если нагрѣваніе тугоплавкой трубки слабое, и сгораніе хлороформа неполное, то въ концѣ трубки замѣчаются кристаллы перхлорбензола.

Открытіе хлороформа по Шмидебергу[1]).

Кровь, которую желаютъ испытать на содержаніе хлороформа, вливаютъ въ объемистую колбу, соединенную при помощи доходящей почти до дна трубки съ газометромъ, наполненнымъ воздухомъ.

---

1) Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute. Dissert. 1866.

Вторая трубка изъ колбы проходитъ во вторую порожнюю колбу, служащую пріемникомъ. Къ пріемнику присоединена серебряная трубочка, длиною 16—18 цм. и толщиной въ 4 мм. Эта серебряная трубочка другимъ своимъ концомъ при помощи пробки плотна вставлена въ тугоплавкую стеклянную трубку, длиною 24—26 цм. Эта послѣдняя, начиная отъ серебряной трубки, наполняется ѣдкой известью, свободной отъ хлора, почти на всемъ протяженіи 19—21 цм.; съ другого конца она слегка закрывается асбестомъ и закупоривается пробкой, чрезъ которую проходитъ стеклянная трубочка.

Ѣдкую известь накаливаютъ до краснаго каленія и чрезъ нагрѣтую до 70° колбу съ изслѣдуемой кровью пропускаютъ изъ газометра воздухъ; а потомъ нагрѣваютъ вторую пустую колбу также до 70°. Воздухъ уноситъ хлороформъ, который, разлагаясь накаленной ѣдкой известью, образуетъ хлористый кальцій. Послѣ окончанія опыта и охлажденія трубки ѣдкую известь растворяютъ въ чистой разбавленной азотной кислотѣ и испытываютъ на галоиды азотнокислымъ серебромъ. Въ присутствіи хлороформа или другого галоидсодержащаго летучаго вещества получаются осадки галоидныхъ соединеній серебра.

Количественное опредѣленіе хлороформа и хлоралъ-гидрата.

Перегонъ, содержащій хлороформъ или хлоралъ-гидратъ, нагрѣваютъ для разложенія съ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Спиртъ отгоняютъ послѣ разложенія; остатокъ растворяютъ въ разведенной азотной кислотѣ и при помощи азотнокислаго серебра вѣсовымъ путемъ или объемнымъ анализомъ опредѣляютъ количество хлора, по которому вычисляютъ содержаніе хлороформа или хлоралъ-гидрата.

$$143{,}5\ Ag\,Cl = 39{,}83\ CH\,Cl_3$$
$$106{,}5\ Cl = 119{,}5\ CH\,Cl_3.$$

Количественно можно опредѣлить хлороформъ также и фелинговой жидкостью, на двѣ частицы мѣди приходится одна частица хлороформа.

$$127{,}2\ Cu = 131\ CH\,Cl_3.$$

Замѣчаніе къ методамъ открытія хлороформа.

При изслѣдованіи перегона на содержаніе въ немъ хлороформа или хлоралъ-гидрата мы должны обратить вниманіе на слѣдующее. Хлороформъ при отравленіяхъ, особенно при наркозѣ, находится въ очень небольшомъ количествѣ въ крови. Перегонъ уже гнившаго изслѣдуемаго матеріала, содержащаго какъ хлороформъ, такъ и хлоралъ-гидратъ, съ β-нафтоломъ очень часто не даетъ синяго окрашиванія, а грязнозеленое. Но нафтолъ даетъ довольно часто грязнозеленоватое окрашиваніе съ перегономъ, содержащимъ не названныя вещества, а только органическія вещества (альдегиды?), переходящія въ перегонъ изъ гнилого объекта изслѣдованія.

Реакція съ резорциномъ[1]) не отличаетъ хлороформъ и хлоралъ-гидратъ отъ формальдегида, на это слѣдуетъ обратить вниманіе, такъ какъ красное окрашиваніе этихъ соединеній почти одинаковой интенсивности.

Способъ Шмидеберга мало примѣнимъ, такъ какъ ѣдкій кальцій, не дающій никакого помутнѣнія съ растворомъ азотнокислаго серебра, приготовить очень трудно и тогда, если брать чистый азотнокислый кальцій; необходимо помнить, что помутнѣніе при этой пробѣ очень слабое, такъ какъ хлороформъ въ крови содержится, какъ уже сказано выше, въ очень незначительномъ количествѣ.

Способъ Людвига еще требуетъ тщательной провѣрки, ибо нами многократно наблюдалось, что въ растворѣ азотнокислаго серебра получаются помутнѣнія и тогда, когда въ объектѣ изслѣдованія не находился хлороформъ; при опытахъ строго соблюдались указанія Людвига. Отъ чего эти помутнѣнія зависѣли, не удалось выяснить (возстановленіемъ серебра какимъ-нибудь образовавшимся альдегидомъ); иногда помутнѣнія не исчезали при нагрѣваніи съ разведенной азотной кислотой (1:3).

Наконецъ при способахъ Витали, Людвига и Шмидеберга реагируетъ не только хлороформъ, но и очень многія

---

1) J. Schindelmeiser. Die Resorcinreaction des Chloroform. Ber. d. Naturforscher-Gesells. Jurjew. XII, 199. 1899.

летучія галоидсодержащія соединенія. Неоспоримо доказаны будутъ хлоралъ-гидратъ или хлороформъ, если эти соединенія будутъ выдѣлены, какъ таковыя, хотя въ малѣйшемъ количествѣ.

Амиловый спиртъ $C_5H_{11}OH$.

Амиловый спиртъ обладаетъ непріятнымъ запахомъ и вызываетъ при вдыханіи кашель, одышку и головную боль. Онъ кипитъ отъ 120°—132°, но легко перегоняется съ водянымъ паромъ, трудно растворяется въ водѣ, но легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ.

Къ водному раствору метилъ-фіолета (1:1000) осторожно прибавляютъ сильно разбавленную соляную кислоту, до полученія зеленаго окрашиванія; затѣмъ смѣшиваютъ съ перегономъ и взбалтываютъ. Послѣ отдѣленія жидкостей амиловый спиртъ плаваетъ надъ водою въ видѣ синихъ капель.

Перегонъ, содержащій амиловый спиртъ, смѣшиваютъ съ крѣпкой сѣрной кислотой и кристалликомъ двухромокислаго калія. При нагрѣваніи получается запахъ валеріановой кислоты.

Фенолъ C_6H_5OH.

Фенолъ въ чистомъ видѣ представляетъ собою бѣлую или красноватую кристаллическую массу. Кристаллы плавятся при 37,5° и перегоняются при 182°. Они имѣютъ свойственный имъ запахъ и жгучій вкусъ. На кожѣ они производятъ ожоги, окрашивая при этомъ мѣсто ожога въ бѣлый цвѣтъ. Фенолъ притягиваетъ изъ воздуха влагу. Онъ растворяется около 10% въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, жирныхъ и эфирныхъ маслахъ и т. д. Съ окисями металловъ онъ образуетъ фенолатъ, съ нѣкоторыми органическими кислотами и сѣрной кислотой даетъ сложные эфиры. Въ небольшихъ количествахъ фенолъ находится въ мочѣ животныхъ, въ особенности травоядныхъ, и образуется при гніеніи бѣлковыхъ веществъ. Изъ изслѣ-

дуемаго объекта фенолъ выдѣляется посредствомъ перегонки, какъ остальныя летучія вещества. Въ перегонѣ фенолъ открывается нижеописанными реакціями. При открытіи алкалоидовъ по способу Стаса-Отто или Драгендорфа фенолъ переходитъ въ спиртныя и водныя вытяжки.

Для опредѣленія фенола въ перегонѣ, послѣдній обрабатываютъ эфиромъ, или же изслѣдуется водная жидкость, такъ какъ фенолъ, будучи еще въ разбавленномъ растворѣ, даетъ точныя реакціи.

Бромная вода съ весьма слабымъ растворомъ фенола даетъ желтоватый кристаллическій осадокъ трибромфенола $C_6 H_2 Br_3 OH$.

Средній растворъ полуторохлористаго желѣза даетъ съ перегономъ, содержащимъ фенолъ, синефіолетовое окрашиваніе.

Реактивъ Миллона окрашиваетъ растворъ фенола въ розовый или красный цвѣтъ, смотря на крѣпости раствора.

Къ раствору фенола прибавляютъ $^1/_4$ по объему амміака. Если къ слабо нагрѣтой смѣси прибавить растворъ хлориновой извести, то она окрасится въ синій цвѣтъ. Флюкигеръ предлагаетъ смѣсь раствора фенола и амміака подвергать дѣйствію паровъ брома, тогда получается такое же окрашиваніе, какъ съ хлориновой известью.

Реактивъ Фрэде окрашиваетъ фенолъ въ зеленовато-синій цвѣтъ.

Количественное опредѣленіе фенола.

Изъ водныхъ растворовъ фенолъ осаждается небольшимъ избыткомъ бромной воды; осадокъ собираютъ на фильтрѣ, промываютъ водою и растворяютъ на томъ же фильтрѣ въ небольшомъ количествѣ 95% спирта. Спиртному раствору даютъ стекать въ перегнанную воду, а выдѣлившійся трибромфенолъ послѣ отстаиванія собираютъ на предварительно высушенномъ и взвѣшенномъ фильтрѣ, промываютъ перегнанной водою и высушиваютъ въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, послѣ чего взвѣшиваютъ.

$$100\ C_6 H_2 Br_3 OH = 28{,}41\ C_6 H_5 OH.$$

Креозотъ.

Чистый креозотъ, полученный изъ буковаго дерева, представляетъ собою смѣсь гваякола и креозола. Онъ перегоняется отъ 200—220° С., удѣльный вѣсъ его отъ 1,04—1,08 при 15° С. Одна часть креозота растворяется въ 120 частяхъ воды. Креозотъ растворяется въ спиртѣ, хлороформѣ, эфирѣ и т. п. Въ растворѣ ѣдкаго кали и натра онъ растворяется легко, труднѣе въ амміакѣ. Щелочные растворы креозота при стояніи густѣютъ и окрашиваются въ бурый цвѣтъ. Водный растворъ креозота окрашивается каплей разбавленнаго раствора полуторахлористаго желѣза въ синій цвѣтъ, скоро переходящій въ сѣрый.

Спиртовой растворъ креозота окрашивается нѣсколькими каплями раствора полуторахлористаго желѣза въ зеленый цвѣтъ. Карболовая кислота въ томъ же растворѣ даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Нитробензолъ $C_6H_5NO_2$.

Нитробензолъ или мирбановая эссенція есть желтая, густая жидкость съ сильнымъ запахомъ горькоминдальнаго масла; застываетъ при $+3°$ С. и перегоняется при 213° С.; удѣльный вѣсъ при 15° С. 1,2. Для опредѣленія нитробензола его въ спиртномъ или водномъ растворѣ возстановляютъ въ анилинъ $C_6H_5NH_2$.

Перегонъ въ колбочкѣ смѣшиваютъ съ разбавленной сѣрной кислотой, прибавляютъ кусочекъ цинка и даютъ стоять, смотря по обстоятельствамъ, приблизительно до часа. Выдѣляющійся водородъ востановляетъ нитробензолъ въ анилинъ по слѣдующему уравленію:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Послѣ окончанія реакціи цинкъ вынимаютъ изъ смѣси, прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра и извлекаютъ эфиромъ. Эфиру даютъ испариться при обыкновенной температурѣ, а остатокъ испытуется на анилинъ. Можно также въ водной жидкости, послѣ отдѣленія ея отъ цинка, прибавить до щелочной реакціи ѣдкаго натра и изслѣдовать на анилинъ.

Водный растворъ анилина отъ нѣсколькихъ капель раствора хлориновой извести окрашивается въ синій цвѣтъ, переходящій скоро въ фіолетовый и наконецъ въ грязно-красный.

Крѣпкой сѣрной кислотой и кристалликомъ двухромокислаго калія водный растворъ анилина окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ.

Растворъ хромовой кислоты, образуя съ анилиномъ соль, даетъ черный осадокъ.

Анилинъ, при нагрѣваніи съ хлороформомъ и спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали, даетъ запахъ изонитрила.

Если къ раствору анилина, подкисленному сѣрной кислотой, прибавить перекись свинца, получится зеленая жидкость. Образовавшееся при стояніи красное окрашиваніе указываетъ на примѣсь толуидина.

Растворъ пикриновой кислоты съ анилиномъ даетъ кристаллическій осадокъ. Съ воднымъ растворомъ хлорнаго золота, хлорной платины и сулемы анилинъ даетъ осадки, т. е. двойныя кристаллическія соединенія, нерастворимыя въ водѣ.

Количественное опредѣленіе нитробензола.

Къ перегону прибавляютъ слабый растворъ ѣдкаго кали до слабощелочной реакціи и перегоняютъ еще разъ водянымъ паромъ, а полученный перегонъ извлекаютъ эфиромъ. Эфирную вытяжку взбалтываютъ съ небольшимъ количествомъ сухого сѣрнокислаго натра, отмѣриваютъ и снимаютъ извѣстный объемъ. Эфиръ отгоняютъ изъ отвѣшенной маленькой колбочки, даютъ колбочкѣ стоять въ эксикаторѣ нѣсколько часовъ и посредствомъ отвѣшиванія узнаютъ количество нитробензола. Понятно, что такое опредѣленіе будетъ только приблизительное.

Бензойный альдегидъ C_6H_5COH.

Бензойный альдегидъ имѣетъ запахъ горькихъ миндалей, удѣльный вѣсъ его при 15° С. равенъ 1,0504; кипитъ при 180° С.; въ водѣ онъ мало растворяется, но легко въ

спиртѣ, эфирѣ, амиловомъ спиртѣ, хлороформѣ, бензолѣ и петролейномъ эфирѣ. Бензойный альдегидъ не возстановляетъ фелинговой жидкости, но легко-амміачный растворъ азотнокислаго серебра, окисляясь въ бензойную кислоту.

Съ фенилъ-гидразиномъ онъ даетъ кристаллическое соединеніе, плавящееся при 152°—153° С.

Для открытія бензойнаго альдегида его окисляютъ хромовой смѣсью въ бензойную кислоту, послѣднюю отгоняютъ съ водянымъ паромъ и отгонъ, содержащій кислоту, изслѣдуютъ. Горько-миндальное масло часто содержитъ, кромѣ бензойнаго альдегида, еще и синильную кислоту въ видѣ двойнаго соединенія $C_6H_5CH<{OH \atop CN}$. Эфирный растворъ такого альдегида взбалтываютъ съ свѣже-осажденной окисью ртути. Въ эфирѣ остается чистый бензойный альдегидъ, а въ водномъ растворѣ содержится синеродистая ртуть, въ какомъ видѣ и открывается синильная кислота тѣми способами, которые описаны выше (стр. 65,67) въ соотвѣтственномъ мѣстѣ.

Открытіе горькихъ веществъ, глюкозидовъ и алкалоидовъ.

Горькія вещества.

Эти соединенія въ большей своей части мало изслѣдованы; они содержатъ углеродъ, водородъ и кислородъ и не заключаютъ въ себѣ азота. Всѣ они мало растворимы въ водѣ, легко въ спиртѣ, въ особенности горячемъ, эфирѣ и хлороформѣ и крѣпкомъ водномъ растворѣ хлоралъ-гидрата; есть, однако, и исключенія изъ сказаннаго: нѣкоторыя изъ нихъ растворяются въ водныхъ и спиртныхъ растворахъ щелочей. Иныя съ растворомъ дубильной кислоты и нейтральнаго или основного уксуснаго свинца даютъ осадки. Кровяной и животный уголь сильно поглощаютъ горькія вещества. При продолжительномъ нагрѣваніи, при дѣйствіи минеральныхъ кислотъ и щелочей, они разлагаются, осмоляются. Нѣкоторыя изъ нихъ возстановляютъ амміачный растворъ азотнокислаго серебра и фелинговую жидкость; немногія кристаллизуются, большинство же представляетъ собою аморфныя тѣла.

Съ общими осадочными реактивами, какъ съ растворомъ танина, сулемы, хлорнаго золота, съ реактивомъ Майера, пикриновой кислотой, растворомъ іода въ іодистомъ каліи и т. п. они или вовсе не даютъ осадковъ, или мало характерные.

Химически болѣе изслѣдованными представляются ангидриды кислотъ или лактоны.

Глюкозиды.

Глюкозиды — твердыя, большею частью кристаллическія соединенія, распадающіяся при нагрѣваніи съ разбавленными кислотами и щелочами на различнаго вида углеводы, преимущественно глюкозу, и различныя соединенія какъ жирнаго, такъ и ароматическаго ряда. При этомъ распаденіи они присоединяютъ одну или нѣсколько частицъ воды. Они разлагаются, гидролизуясь, также отъ организованныхъ (грибки, бактеріи) и неорганизованныхъ (эмульсинъ, мирозинъ) ферментовъ. Въ химическомъ отношеніи они являются соединеніями весьма близкими съ сложными эфирами. Они всѣ возстановляютъ амміачный растворъ азотнокислаго серебра и фелинговую жидкость, особенно при нагрѣваніи, выдѣляя металлическое серебро или закись мѣди.

При нагрѣваніи съ α нафтоломъ и крѣпкой сѣрной кислотой многіе глюкозиды даютъ красное или желтоватое окрашиваніе съ синимъ оттѣнкомъ; такое-же окрашиваніе даетъ тимолъ.

Въ водѣ растворяются они трудно, легко въ спиртѣ и водномъ растворѣ хлоралъ-гидрата, мало въ эфирѣ и хлороформѣ. Реакція водныхъ растворовъ нейтральная; нѣкоторые глюкозиды вращаютъ плоскость поляризаціи; съ баритовой водою, съ растворомъ основного и нейтральнаго уксуснокислаго свинца и дубильной кислотой многіе даютъ осадки. Съ другими осадочными реактивами даютъ только немногіе и притомъ мало характерные осадки.

По химическому составу большинство ихъ состоитъ изъ углерода, водорода и кислорода, только немногіе содержатъ азотъ и сѣру. Къ глюкозидамъ относятся еще и сапонины, сильно пѣнящіеся при взбалтываніи водныхъ растворовъ; они способны давать въ маленькихъ количествахъ эмульсіи

съ жирными маслами и водою[1]; почти всѣ имѣютъ лѣвое вращеніе.

Флюкигеръ[2]) и Кобертъ[3]) пытались сапонины классифицировать въ гомологическіе ряды. Кобертъ и Крускалъ распредѣляютъ всѣ сапонины въ двѣ группы ряда $C_n H_{2n-8} O_{10}$ и $C_n H_{2n-10} O_{18}$, т. е. общая формула, данная Флюкигеромъ.

Алкалоиды.

Алкалоидами обозначаютъ органическія соединенія, содержащія азотъ и имѣющія характеръ основаній. Они получаются изъ различныхъ частей растеній различными способами, немногіе приготовляются синтетически. На основаніи аналитическихъ и синтетическихъ данныхъ всѣ они раздѣляются на слѣдующія группы: **пиридиновыя** — коніинъ, никотинъ и пилокарпинъ, **пиролюдиновыя** — атропинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ, гоматропинъ и кокаинъ, **хинолиновыя** — хининъ, цинхонинъ, стрихнинъ и бруцинъ, **изохинолиновыя** — папаверинъ, наркотинъ, нарцеинъ, **морфолинъ-фенантреновыя** — морфій, кодеинъ, апоморфинъ, тебаинъ, **пуриновыя соединенія** — кофеинъ и алкалоиды, для которыхъ строеніе еще не опредѣлено — аконитинъ, псевдоаконитинъ, вератринъ, кольхицинъ, соланинъ, физостигминъ, дельфининъ, эметинъ, кураринъ. Наконецъ можно выдѣлить еще двѣ группы алкалоидовъ, именно алкалоиды группы бетаина и холина. Химическій характеръ соланина пока мало выясненъ, но онъ является представителемъ промежуточныхъ соединеній между алкалоидами и глюкозидами — глюкоалкалоидомъ. По своимъ физическимъ свойствамъ алкалоиды бываютъ жидкими или твердыми, оптически дѣятельными или недѣятельными; при этомъ жидкіе не содержатъ кислорода, твердые же состоятъ изъ кислородныхъ соединеній.

Въ растеніяхъ алкалоиды обыкновенно находятся не въ свободномъ видѣ, а въ соединеніи съ органическими кислотами и дубильными веществами; нѣкоторые изъ нихъ связаны только съ опредѣленными кислотами, напр. алкалоиды

1) Шатцкій. Труды III. Фармацев. Съѣзда. 56. 1901. Москва.
2) Archiv d. Pharmacie **210**, 552. 1877.
3) Arbeit d. Pharmakolog. Institut z. Dorpat VI, 29. 1891.

опія съ мекoновой кислотой, хининные алкалоиды съ хинной и хининодубильной кислотой и т. д.

Являясь основаніями, алкалоиды реагируютъ на индикаторы какъ щелочи.

Твердые алкалоиды большей частью обладаютъ кристаллическимъ строеніемъ и опредѣленной точкой плавленія.

Всѣ извѣстные алкалоиды представляютъ собою одноосновныя соединенія, т. е. они могутъ соединяться, образуя соли только съ одной частицей одноосновной кислоты. Почти всѣ они третичныя основанія, только немногіе первичныя и вторичныя; у очень немногихъ азотъ играетъ роль пятиатомнаго элемента.

Кислородъ въ алкалоидахъ можетъ находиться въ видѣ гидроксильныхъ, метоксильныхъ, этоксильныхъ, карбонильныхъ, карбоксильныхъ, лактонныхъ группъ и въ группировкѣ, подобной сложнымъ эфирамъ. Всѣ алкалоиды имѣютъ извѣстное, но пока не для всѣхъ опредѣленно установленное физіологическое дѣйствіе на животный организмъ; продукты распада ихъ въ животномъ организмѣ пока мало изслѣдованы. Алкалоиды, какъ таковые, трудно растворяются въ водѣ, легче, а многіе и очень легко, въ этиловомъ и амиловомъ спиртѣ, этиловомъ и уксусномъ эфирѣ, хлороформѣ[1]), тетрахлорметанѣ[2]) и водномъ растворѣ хлоральгидрата различной крѣпости[3]), бензолѣ и петролейномъ эфирѣ. Рѣзко выдѣляются изъ всѣхъ алкалоидовъ морфій и кураринъ: первый растворяется сравнительно хорошо только въ амиловомъ спиртѣ, уксусномъ эфирѣ и хлороформѣ, а второй одинаково хорошо растворяется во всѣхъ растворителяхъ, исключая петролейнаго эфира, такъ что изъ водныхъ растворовъ онъ перечисленными выше растворителями не извлекается.

1) По E. Schmidt'у (Ber. d. deut. Chem. Gesells. **34**, 3561. 1901.) хлороформъ не представляетъ собою индиферентный растворитель, такъ какъ при испареніи онъ отщепляетъ соляную кислоту, дающую съ алкалоидомъ хлористоводородную соль.

2) J. Schindelmeiser. Löslichkeit einiger Alkaloide in Tetrachlorkohlenstoff. Chemiker-Zeitung **25** № 12. 1901.

3) R. Mauch. Ueber physikal. chem. Eigenschaft d. Chloralhydrats. Strassburg. 1898.

Соли алкалоидовъ растворяются въ водѣ, этиловомъ и амиловомъ спиртѣ, но очень мало въ эфирѣ, хлороформѣ и т. п. растворителяхъ.

Только кофеинъ и незначительное количество солей вератрина, колоцинтина, соланина, наркотина извлекаются даже изъ подкисленныхъ водныхъ растворовъ этиловымъ эфиромъ и бензоломъ.

Какъ сами алкалоиды, такъ и ихъ соли прекрасно растворяются въ 80% растворѣ хлоралъ-гидрата.

Нѣкоторые алкалоиды, напр. морфинъ, вератринъ, растворяются въ крѣпкихъ растворахъ ѣдкаго натра и кали.

Растворимость алкалоидовъ и ихъ солей въ органическихъ растворителяхъ не одинакова, и для нѣкоторыхъ эта разница такъ значительна, что ею можно пользоваться для диференціальнаго распознаванія.

Стрихнинъ напр. трудно растворяется въ абсолютномъ спиртѣ, бруцинъ же легче. Въ сорокапроцентномъ спиртѣ цинхонинъ растворяется легче, чѣмъ другіе алкалоиды хинной корки.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для диференціальнаго распознаванія примѣняются и реактивы, которые съ однимъ алкалоидомъ даютъ болѣе растворимые въ водѣ осадки, чѣмъ съ другими. Кофеинъ съ растворомъ танина даетъ осадокъ, который растворяется въ избыткѣ реактива. Соединенія алкалоидовъ съ таниномъ, напр. никотина, коніина, атропина и морфія, легко растворяются въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, соединенія же бруцина и стрихнина не растворяются. Всѣ дубильныя соединенія алкалоидовъ растворяются въ глинцерѣ, содержащемъ винную кислоту, и въ чистомъ ацетонѣ.

Пикриновая [1]) кислота вполнѣ осаждаетъ въ видѣ кристалловъ атропинъ, кокаинъ, пилокарпинъ, стрихнинъ, отчасти бруцинъ, никотинъ, тебаинъ, папаверинъ, цинхонинъ,

1) Пикраты алкалоидовъ стрихнина, бруцина, атропина, никотина, кокаина и морфина описаны и объяснены рисунками въ работѣ Zenetti: Mikrokrystallinische Niederschläge der Pikrinsäure mit Alkaloiden. Festgabe d. deut. Apothekervereins in Strassburg. 2 Teil. 67. 1897 и Ogier. Traité de chimie toxicologique. 1899. 327 (Paris). Въ послѣднемъ сочиненіи приводятся данные, полученные Поповымъ.

хининъ и кодеинъ, частью аморфно, а вератринъ, колхицинъ, коніинъ, кофеинъ, наркотинъ и соланинъ вовсе не осаждаются пикриновой кислотой.

Пикраты перечисленныхъ алкалоидовъ легко растворяются въ амміакѣ, исключая пикратовъ бруцина и вератрина, которые почти не растворимы; при стояніи въ амміачныхъ растворахъ начинаютъ выдѣляться пикриновыя соединенія аммонія и свободные алкалоиды.

Растворомъ двухромокислаго калія въ слабокислой средѣ хорошо осаждается въ кристаллическомъ видѣ стрихнинъ, въ меньшихъ количествахъ бруцинъ. Хининъ осаждается отъ раствора двухромокислаго калія въ видѣ жирныхъ капель, въ которыхъ кристаллики образуются только при стояніи.

Также неодинаково алкалоиды относятся къ щавеловой кислотѣ, къ растворамъ красной кровяной соли, сулемы, роданистаго аммонія и калія, къ раствору іода въ іодистомъ каліи и т. д.

При всевозможныхъ опредѣленіяхъ алкалоидовъ, глюкозидовъ и горькихъ веществъ мы должны имѣть въ виду, что отъ дѣйствія щелочей или кислотъ, въ особенности минеральныхъ, эти вещества могутъ или изомеризоваться, или разлагаться, или же такъ измѣняться, что становится труднымъ установить ихъ тожественность.

Далѣе мы должны припомнить, что при судебно-химическомъ анализѣ въ этиловомъ и амиловомъ спиртѣ и эфирѣ могутъ раствориться мышьяковистая и мышьяковая кислоты, треххлористая сурьма, хлорное олово, сулема, борная кислота, хлоралъ-гидратъ, фенолъ, салициловая и бензойная кислоты и тимолъ. Небольшія количества щавелевой и винной кислотъ могутъ также растворяться въ этиловомъ эфирѣ, въ особенности если онъ при взбалтываніи съ водными жидкостями дѣлается воднымъ.

Пріемы, употребляемые при техническомъ добываніи алкалоидовъ и глюкозидовъ, мало примѣнимы для судебно-химическаго анализа, въ силу разницы ихъ условій. Поэтому для судебно-химическаго анализа выработаны особые методы, о нихъ рѣчь будетъ ниже. Количественное опредѣленіе алкалоидовъ, довольно хорошо разработанное въ насто-

ящее время для галеновыхъ препаратовъ и для нѣкоторыхъ сырыхъ лекарственныхъ веществъ, въ отношенiи судебно-химическаго количественнаго опредѣленiя алкалоидовъ пока мало примѣнимо. Нѣкоторое значенiе при открытiи алкалоидовъ и глюкозидовъ имѣютъ микроскопическiя[1]), — спектроскопическiя[2]) и рефрактрометрическiя[3]) измѣренiя, но эта область только что затронута.

Птомаины.

Птомаины[4]), или животные алкалоиды, образуются при гнiенiи различныхъ животныхъ и растительныхъ остатковъ, но извѣстны птомаины, образующiеся и въ живомъ организмѣ. Повидимому большинство ихъ является продуктами жизнедѣятельности различныхъ организованныхъ ферментовъ грибковъ и бактерiй; но несомнѣно важную ферментотивную роль играютъ также органическiя кислоты, образующiяся при гнiенiи. Птомаины представляютъ собою результатъ распада бѣлковыхъ веществъ. Нѣкоторые птомаины при окислительныхъ и гидратацiонныхъ процессахъ могутъ расщепляться дальше и давать новые птомаины или амины.

Въ близкой генетической связи съ птомаинами стоятъ левкомаины и токсины. Не подлежитъ сомнѣнiю, что птомаины, описанные различными авторами и полученные при

---

1) Желающимъ познакомиться ближе съ микрохимiей алкалоидовъ можно рекомендовать сочиненiе H. Behrens. Anleit. z. Mikrochem. Analyse d. wichtigst. organ. Verbind. Leipzig 1896. А для ознакомленiя съ микро-химическимъ анализомъ вообще — Anleit. z. Mikrochem. Analys. того-же автора. Для многихъ алкалоидовъ назв. авторъ нашелъ характерныя кристаллическiя соединенiя (рисунки такихъ кристалловъ, приведенные далѣе, взяты изъ его руководства). Мы думаемъ, что въ судебно-химическомъ анализѣ они найдутъ въ скоромъ будущемъ широкое примѣненiе.

2) Brasche. Ueber Verwendbarkeit der Spectroscopie etc. Diss. Dorpat. 1891.

3) P. Kley. Rec. trav. chim. Pays-Pas, **22**, 367—384. 1903. Во время печатанiя этого руководства появилась въ Zeitschrift f. analyt. Chem. **43**, 160—167, 1904; интересная работа того-же автора подъ заглавiемъ: Ein Beitrag zur Analyse der Alkaloide.

4) Довольно подробно англiйская литература о птомаинахъ излагается въ руководствѣ A. C. Farquahrson: Ptomaines and other animal alkoloides. Bristol-London. 1892.

различныхъ случаяхъ судебно-химическаго анализа, представляли собою смѣси птомаиновъ, левкомаиновъ съ другими продуктами гніенія, какъ фенолы, крезолы, амміачныя соединенія, скатолъ, индолъ, различныя ароматическія и жирныя кислоты. Далѣе при неосторожной работѣ въ растворители могутъ переходить и пептоны, дающіе осадки со многими общими реактивами, а съ крѣпкими кислотами цвѣтовыя реакціи.

Отъ этихъ птомаиновъ нужно рѣзко отличать птомаины, химическій характеръ которыхъ болѣе или менѣе установленъ работами Brieger'a, Guareschi, Guareschi-Mosso, Gautièr, Debierrè и др.

На основаніи данныхъ этихъ работъ птомаины раздѣляютъ на амины жирнаго и ароматическаго ряда, на діамины, гидрамины, гванидины, амидокислоты, пиридиновыя и гидропиридиновыя основанія; наконецъ къ птомаинамъ можно причислить различные гнилостные продукты, химическій характеръ которыхъ пока еще мало изученъ. Эмпирически птомаины можно, какъ и алкалоиды, раздѣлить на кислородсодержащіе, какъ холинъ и нейринъ [1]), и безкислородные, какъ кадаверинъ.

Brieger выдѣлилъ изъ трупныхъ остатковъ человѣка холинъ, нейринъ, кадаверинъ, путресцинъ, сапринъ, триметиламинъ и др., они не даютъ цвѣтовыя реакціи, какъ алкалоиды, и различаются физіологическимъ дѣйствіемъ отъ нихъ. Понятно, что при неполной очисткѣ алкалоидовъ, полученныхъ изъ трупныхъ остатковъ, птомаины съ характеромъ щелочи могутъ препятствовать открытію первыхъ. Изучая литературныя данныя о птомаинахъ, извлеченныхъ изъ трупныхъ остатковъ, мы замѣчаемъ, что они были смѣшаны съ такими алкалоидами и глюкозидами, которые сами еще мало изучены и не имѣютъ характерныхъ химическихъ или физіологическихъ реакцій, напр.: дигиталинъ, дельфининъ, кольхицинъ, аконитинъ, коніинъ, никотинъ, мускаринъ, или съ такими, для которыхъ, какъ напр. трупный стрих-

1) Во многихъ этихъ соединеніяхъ азотъ играетъ роль пятиатомнаго элемента и можетъ быть, что физіологическое дѣйствіе такихъ птомаиновъ находится въ связи съ ихъ химическомъ строеніемъ.

нинъ, атропинъ и морфій, скоро были найдены различительные признаки; большинство птомаиновъ описывается какъ полужидкія или жидкія буроватыя вещества. Благодаря чрезвычайному разнообразію химическаго характера птомаиновъ, нельзя опредѣлить сразу, имѣемъ ли мы дѣло съ алкалоидомъ, или съ птомаиномъ.

Рекомендованные отличительные реактивы, какъ напр. красная кровяная соль, бромистое серебро, полуторахлористое желѣзо, смѣсь полуторахлористаго желѣза съ хромовой кислотой, не даютъ удовлетворительныхъ результатовъ. Не достигаетъ цѣли и предложенный Киппенбергеромъ растворъ іода въ іодистомъ каліи; какъ доказалъ Зейда[1]), этотъ реактивъ даетъ осадки съ соединеніями, имѣющими характеръ основаній, притомъ они еще и растворялись въ ацетонѣ.

Болѣе всего заслуживаетъ вниманія способъ Тамба[2]), основывающійся на нерастворимости щавелевокислыхъ алкалоидовъ въ эфирѣ. Для этой цѣли эфирный растворъ предполагаемаго алкалоида смѣшиваютъ съ эфирнымъ растворомъ щавелевой кислоты, причемъ осаждаются соединенія алкалоидовъ, а загрязненія остаются въ растворѣ. Но относительно птомаина кадаверина доказано Боклишомъ[3]), что и онъ осаждается щавелевой кислотой, но онъ не даетъ цвѣтовыхъ реакцій.

Наконецъ извѣстны птомаины, которые даютъ такія же физіологическія реакціи, какъ никотинъ, стрихнинъ, атропинъ, коніинъ, кураре и морфинъ.

Несмотря на сказанное, мы можемъ всетаки сказать, что неизвѣстенъ такой птомаинъ, который раздѣлялъ бы всѣ реакціи, какъ физіологическія, такъ и химическія, съ опредѣленнымъ алкалоидомъ или глюкозидомъ, и котораго невозможно отличить — исключая мускарина.

Замѣтимъ, что птомаины Бригера были сравнительно мало ядовиты и не давали тѣхъ цвѣтовыхъ реакцій, которыми такъ увлекались Selmi, Arnold, Spica, Husemann, и которымъ они

---

1) Zeitschrift für öffentl. Chemie. IV, 699—748. 1898.

2) Studien über das Verhalten der Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten. Dissert. Erlangen 1886.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesells. **20**, 1441. 1887.

придавали преувеличенное значеніе. Но послѣ открытія этихъ соединеній, полученныхъ изъ гнившихъ органическихъ веществъ, Бригеру[1]) и его ученикамъ удалось выдѣлить изъ разводокъ чистыхъ патогенныхъ бактерій особыя вещества съ своеобразнымъ ядовитымъ физіологическимъ дѣйствіемъ и нѣкоторымъ сходствомъ съ бѣлковыми веществами. По всей вѣроятности эти токсины и служатъ причиной отравленія рыбой и мясомъ. Отравленія ими происходятъ не тотчасъ, а чрезъ нѣкоторое время — инкубаціоный періодъ. Смѣсь этихъ бѣлковыхъ соединеній — токсиновъ — съ аминами, амидокислотами и т. п., какъ нужно полагать, и представляетъ собою нижеописанные птомаины.

Трупные глюкозиды и алкалоиды[2]).

Дигиталинъ.

Переходитъ изъ кислаго раствора въ эфиръ и представляетъ собою кристаллическое вещество, окрашивающееся отъ сѣрной кислоты въ пурпуровокрасный цвѣтъ, а сѣрной и соляной кислотой въ темнокрасный цвѣтъ. Съ кислотами образуетъ соли и не ядовитъ.

Акотининъ.

Полужидкое вещество, окрашивающееся отъ фосфорной кислоты въ фіолетовый цвѣтъ, не ядовитъ и въ присутствіи уксусной кислоты съ іодистымъ каліемъ не даетъ кристаллическаго соединенія.

Атропинъ.

Кристаллическое вещество, извлекаемое изъ щелочныхъ растворовъ эфиромъ, даетъ всѣ физіологическія реакціи, но не химическія.

Наблюдался этотъ птомаинъ всего только разъ Sonne-

---

1) Brieger. Weit. Erfahr. üb. Bakteriengifte. Zeitschrift f. Hyg. **XIX**, 101. 1895.

2) Arnold. Archiv d. Pharmacie Bd. **221**, 435. 1883. — Bekurst. Archiv d. Pharmacie. Bd. **220**, 104. 1882. — Husemann. Archiv d. Pharmacie **216**, **217**, **219**, **220**, **221**, **222**. 1878—1884. — Lenz. Zeitschrift f. analyt. Chem. **21**, 622. — Spica und Paterno. Ber. d. deut. chem. Gesells. **14**, 274. 1881. — Tanret. Comp. rend. 92, 1163. — Кіаницынъ. Врачъ **XII**, 611. 1891.

schein'омъ-Zuelzer'омъ, и то не въ трупахъ человѣка, а при опытахъ съ такъ называемыми птомаинами.

Дельфининъ.

Переходитъ изъ щелочной жидкости въ эфиръ, даетъ красное окрашиваніе при нагрѣваніи съ фосфорной кислотой, но не раздѣляетъ съ растительномъ дельфининомъ остальныя физіологическія и химическія реакціи.

Вератринъ [1]).

Переходитъ изъ щелочной жидкости въ эфиръ, сѣрной кислотой окрашивается въ фіолетовой цвѣтъ, и крѣпкой соляной въ карминокрасный цвѣтъ; физіологической реакціи не даетъ и отъ настоящаго вератрина отличается тѣмъ, что обладаетъ возстановляющимъ свойствамъ.

Коніинъ и никотинъ.

Наблюдались различные коніины — ядовитые и неядовитые, нѣкоторые переходятъ изъ кислыхъ растворовъ въ эфиръ, а другіе изъ щелочныхъ. Были найдены въ водѣ растворимые и нерастворимые коніины, иногда они легко улетучивались, а другіе, не улетучиваясь, превращались въ смолы. Большинство изъ нихъ имѣло запахъ пропиламина. Сказанное про коніинъ относится одинаково и къ никотину, но трупный никотинъ не даетъ кристалловъ Руссина и тогда, когда онъ получается въ большихъ количествахъ. Трупный никотинъ сильно ядовитъ. Относится этотъ никотинъ отрицательно къ хлорному золоту, раствору іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, къ раствору танина и сулемы.

Бригеръ [2]) предполагаетъ, что открытый имъ кадаверинъ ничто иное, какъ предпологаемый птомконіинъ.

Стрихнинъ.

Извѣстные трупные стрихнины представляютъ собою жидкости, рѣдко кристаллическія соединенія. Одинъ изъ нихъ давалъ съ іодистымъ водородомъ кристаллическое соединеніе и съ двухромокислымъ каліемъ синее переходящее въ красноватое окрашиваніе, но отличался отъ стрихнина тѣмъ, что не былъ горькій и не давалъ такой физіологической реакціи, какъ чистый стрихнинъ, хотя былъ ядовитъ.

---

1) Stüber. Zeitschrift f. Unters. d. Natr. u. Genussmittel. 6. 1137. 1903.
2) Berliner klinisch. Wochenschrift 44. 379. 1887.

Вниманія заслуживаетъ трупный стрихнинъ, замѣченный Амторомъ[1]); это было кристаллическое соединеніе, дающее синее переходящее въ красноватое окрашиваніе отъ двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, но не ядовитое и отличавшееся своимъ отношеніемъ къ разнымъ общимъ реактивамъ.

Морфій.

Переходитъ въ амиловый спиртъ. Число этихъ морфиновъ громадное; они могутъ быть ядовитыми и неядовитыми, причемъ они даютъ физіологическія реакціи различныя отъ морфія.

Но ни одинъ изъ этихъ морфіевъ не даетъ точныхъ реакцій растительнаго морфія.

Кураринъ и мускаринъ.

Дѣлаютъ большія затрудненія, такъ какъ они сильно ядовиты и по своей физіологической реакціи весьма сходны съ реакціей настоящаго курарина и мускарина. Кобертъ предполагаетъ, что трупный мускаринъ и растительный будутъ тожественны.

Несмотря на вышесказанное всѣ изслѣдователи этой области пришли къ выводамъ, что вещества — птомаины — дающія ту или другую физіологическую или химическую реакцію, сходную съ реакціей алкалоида или глюкозида, не могутъ въ настоящее время препятствовать окончательному выводу о характерѣ найденнаго вещества, т. е. представляетъ ли оно собою птомаинъ, или алкалоидъ, или глюкозидъ. Но несмотря на такой выводъ экспертъ при заключеніи о данномъ веществѣ обязанъ быть весьма осмотрительнымъ, въ особенности тогда, если найденный объектъ былъ въ весьма маломъ количествѣ.

Во всѣхъ сомнительныхъ случаяхъ, даже и тогда, если сомнѣніе покажется маловажнымъ, испытуемое вещество необходимо по его химическимъ и физіологическимъ реакціямъ сравнить съ тѣмъ веществомъ, за которое его принимаютъ.

---

1) Ber. über d. 6. Versaml. bayer. Vertreter d. angew. Chem. z. München 59. 1887.

Методъ Стасъ-Отто.

Методъ Стасъ-Отто основывается на растворимости горькихъ веществъ, глюкозидовъ и алкалоидовъ въ крѣпкомъ спиртѣ въ присутствіи винной или щавелевой кислотъ. Испытуемыя вещества, если они тверды и образуютъ большія массы, какъ напр. внутренности, размельчаются и разбавляются нѣкоторымъ количествомъ воды, до полученія кашицы. Къ ней прибавляютъ тройной объемъ крѣпкаго чистаго спирта и растворъ виннокаменной кислоты до ясно-кислой реакціи. Смѣсь оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ. Спиртъ послѣ стоянія отфильтровываютъ чрезъ фильтръ, смоченный крѣпкимъ спиртомъ, а остатокъ обрабатываютъ еще нѣсколько разъ—два, три раза—спиртомъ, слабо подкисленнымъ винной кислотой, пока фильтратъ не будетъ безцвѣтнымъ. Соединенныя спиртныя жидкости, не обращая вниманія на выдѣляющіяся вещества, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ до полученія сиропообразнаго остатка, а если есть возможность, то спиртъ отгоняютъ на водяной банѣ при уменьшенномъ давленіи. Остатокъ смѣшиваютъ съ теплой водою и даютъ охладиться. Холодную вытяжку фильтруютъ чрезъ фильтръ, смоченный чистой перегнанной водою, и для очистки смѣшиваютъ со спиртомъ, даютъ 12 ч. стоять, фильтруютъ и фильтратъ выпариваютъ, а остатокъ растворяютъ въ теплой водѣ. Эту операцію слѣдуетъ, по мѣрѣ надобности, повторить нѣсколько разъ. Послѣ охлажденія кислую водную жидкость фильтруютъ чрезъ фильтръ, смоченный водою, и взбалтываютъ четверть часа съ чистымъ этиловымъ эфиромъ. Смѣсь вливаютъ въ дѣлительную воронку и даютъ отстояться: образуются два слоя — верхній эфирный и нижній водный. Въ эфиръ, кромѣ нѣкотораго количества оставшагося въ водѣ жира и нѣкоторыхъ красящихъ веществъ, переходитъ **дигиталинъ**, **кантаридинъ**[1]), **кольхицинъ**, **пикротоксинъ**, кромѣ того еще часть **пикриновой кислоты**, часть **кофеина** и незначительныя количества **атропина** и **вератрина**. Эфирную профильтрованную чрезъ

---

1) Весьма сомнительно, что при такой обработкѣ кантаридинъ будетъ находиться въ водномъ растворѣ. (Замѣч. автора.)

маленькій фильтръ жидкость выпариваютъ на часовыхъ стеклышкахъ или въ маленькихъ фарфоровыхъ чашечкахъ на водяной банѣ при 30°—40° C. Остатки изслѣдуются соотвѣтствующими реактивами.

Къ отдѣленной водной жидкости прибавляютъ избытокъ раствора ѣдкаго натра до щелочной реакціи, при чемъ, исключая апоморфина, морфія и нарцеина, выдѣляются всѣ алкалоиды, какъ то: **аконитинъ, атропинъ, бруцинъ, вератринъ, гіосціаминъ, гоматропинъ, дельфининъ, кодеинъ, кокаинъ, коніинъ, кофеинъ, наркотинъ, никотинъ, папавериньъ, скополаминъ, стрихнинъ, пилокарпинъ, тебаинъ, физостигминъ, эметинъ, хининъ, цинхонинъ**, остатки **кольхицина, дигиталина** и другіе. Апоморфинъ, морфій и нарцеинъ растворяются въ избыткѣ щелочи, кураринъ же съ щелочами не даетъ соединенія, но всетаки не осаждается, большой избытокъ щелочи также вредитъ выдѣленію вератрина.

Щелочной растворъ взбалтываютъ съ этиловымъ эфиромъ. Эфиръ отдѣляютъ отъ водной жидкости, профильтровываютъ чрезъ небольшой фильтръ и поступаютъ вышесказаннымъ образомъ, и остатки, послѣ осторожнаго испаренія, (если предполагаютъ летучіе алкалоиды, какъ никотинъ или коніинъ, тогда даютъ эфиру испаряться произвольно), испытываются на алкалоиды.

Водную щелочную жидкость послѣ извлеченія эфиромъ смѣшиваютъ съ растворомъ хлористаго аммонія до полученія запаха амміака и взбалтываютъ съ эфиромъ. Въ эфиръ переходитъ **апоморфинъ.** Водная жидкость продуктами разложенія апоморфина окрашена въ зеленый, иногда и фіолетовый цвѣтъ.

Эфирную жидкость фильтруютъ, выпариваютъ на водяной банѣ и изслѣдуютъ.

Послѣ отдѣленія эфира водную амміачную жидкость взбалтываютъ съ амиловымъ спиртомъ, въ который переходитъ **морфій** и **нарцеинъ.** Амиловый спиртъ, послѣ отдѣленія и фильтраціи, выпариваютъ въ воздушной банѣ, а остатокъ изслѣдуютъ на морфій и нарцеинъ.

Щелочную жидкость насыщаютъ углекислотой, выпариваютъ съ пескомъ до суха и извлекаютъ теплымъ спиртомъ для полученія **курарина.**

Относительно извлеченія апоморфина, морфина, нарцеина и курарина удобнѣе сдѣлать отступленіе отъ способа Стаса-Отто и поступить слѣдующимъ образомъ: щелочной растворъ подкисляется разведенной соляной кислотой до слабокислой реакціи, прибавляютъ небольшой избытокъ амміака до ясноамміачнаго запаха и извлекаютъ хлороформомъ, къ которому прибавлено 10% спирта. Въ такой хлороформъ переходитъ апоморфинъ, морфій [1]) и нарцеинъ въ болѣе чистомъ видѣ, чѣмъ при примѣненіи амиловаго спирта, который кромѣ того еще трудно улетучивается. Для извлеченія курарина жидкость насыщаютъ углекислотою, сгущаютъ выпариваніемъ но не до суха, прибавляютъ гипсъ и высушиваютъ при 70° С. Сухой остатокъ растираютъ въ порошокъ, переносятъ въ приборъ Сокслета и извлекаютъ на водяной банѣ спиртомъ, этимъ путемъ получается болѣе чистый курарінъ, чѣмъ простымъ выпариваніемъ съ пескомъ и извлеченіемъ теплымъ спиртомъ.

Очистка эфирныхъ и амиловаго извлеченій, полученныхъ по Стаса-Отто.

Передъ извлеченіемъ эфиромъ виннокислую жидкость обрабатываютъ низкокипящимъ петролейнымъ эфиромъ (40°—50°) для удаленія нѣкоторыхъ загрязненій. Петролейный эфиръ, оставшійся въ водной жидкости, удаляютъ слабымъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ и потомъ уже извлекаютъ этиловымъ эфиромъ обычнымъ путемъ.

Эфирныя и амиловыя извлеченія недостаточно чисты для производства съ ними реакцій, и потому они подвергаются дальнѣйшей очисткѣ. Эфиръ, извлекшій изъ кислой водной жидкости вещества, выпариваютъ на водяной банѣ, остатокъ растворяется въ небольшомъ количествѣ воды, подкисленной винной кислотой, водный растворъ фильтруется черезъ маленькій фильтръ и снова извлекается эфиромъ. Если остатки послѣ испаренія эфира достаточно чисты, то они годны для производства надъ нимъ распознавательныхъ реакцій. Эфирныя жидкости, полученныя извле-

---

1) Для извлеченія морфія Cloetta (Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie 50, 452. 1903) и другіе выработали особые способы, но они не имѣютъ преимущества передъ видоизмѣненнымъ способомъ Стаса-Отто. Cloetta употребляетъ для извлеченія морфія изъ подготовленныхъ жидкостей изобутиловый спиртъ, предложенный до него различными другими экспертами, но онъ ни однимъ словомъ не упоминаетъ объ этомъ въ своей работѣ.

ченіемъ щелочныхъ растворовъ, обрабатываются водою, подкисленной нѣсколькими каплями разбавленной (1:5) сѣрной кислоты, при чемъ алкалоиды переходятъ въ растворъ, образуя соли, а загрязненія остаются въ эфирѣ. Кислую водную жидкость, содержащую теперь алкалоиды въ видѣ солей, пересыщаютъ амміакомъ и извлекаютъ эфиромъ; если эфирный растворъ прозраченъ, то его тщательно отдѣляютъ отъ водной жидкости и взбалтываютъ для окончательнаго обезвоживанія съ небольшимъ количествомъ гипса или безводнаго сѣрнокислаго натрія, которые притягиваютъ влагу. Такъ можно сушить и эфирныя вытяжки, полученныя при обработкѣ кислой жидкости. Безводную жидкость испаряютъ въ стеклянныхъ или фарфоровыхъ чашечкахъ для опытовъ. Обезводить эфирныя извлеченія неизбѣжно нужно; вода, въ особенности если она еще содержитъ загрязненія, очень препятствуетъ дальнѣйшей работѣ. Фильтраціей чрезъ сухой фильтръ не вполнѣ достигаютъ эту цѣль, кромѣ того фильтръ упорно удерживаетъ алкалоиды.

Описаннымъ образомъ поступаютъ и съ эфирнымъ извлеченіемъ апоморфина.

Остатки, полученные послѣ испаренія амиловаго спирта, лучше всего обрабатываются хлороформомъ; послѣдній, правда, извлекаетъ медленнѣе морфій и нарцеинъ, но зато алкалоиды извлекаются въ болѣе чистомъ видѣ.

Если мы воспользовались для извлеченія апоморфина, морфія и нарцеина описаннымъ выше измѣненіемъ, то хлороформенную спиртную жидкость выпариваютъ и остатокъ очищаютъ перекристаллизаціей изъ чистаго теплаго хлороформа.

Кураринъ, полученный извлеченіемъ теплымъ спиртомъ въ приборѣ Сокслета, очищается перекристаллизаціей изъ хлороформа, содержащаго около 5 % спирта.

Методъ Драгендорфа.

Размельченныя вещества смѣшиваютъ до полученія жидкой каши съ водою и подкисляютъ на 100 гр. вещества 5 гр. разбавленной (1:5) сѣрной кислотой. Смѣси даютъ

стоять при температурѣ 50° С. въ продолженіе сутокъ; потомъ выжимаютъ, а жидкость фильтруютъ. Остатокъ извлекаютъ такимъ же образомъ еще нѣсколько разъ водой, подкисленной сѣрной кислотой. Соединенныя водныя вытяжки, если онѣ очень кислы, усредняютъ амміакомъ, сгущаютъ до полученія сиропообразной консистенціи. Экстрактъ смѣшиваютъ съ тройнымъ объемомъ крѣпкаго спирта и даютъ растворенным бѣлковымъ веществамъ осадиться въ продолженіе 24 часовъ.

Спиртную вытяжку отфильтровываютъ отъ остатка. Спиртъ отгоняютъ, а остатокъ растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ, если нужно, еще немного сѣрной кислоты. Водную кислую жидкость послѣдовательно взбалтываютъ съ петролейнымъ эфиромъ, бензоломъ и хлороформомъ.

Въ петролейный эфиръ переходитъ жиръ, красящія вещества, эфирныя масла, **камфора, пиперинъ, пикриновая кислота, салициловая кислота, бензойная кислота, капсицинъ, кардолъ** и т. д.

Въ бензолѣ растворяются: **кофеинъ, алоетинъ, анемонинъ, дигитонинъ, кантаридинъ, каскарилинъ, колоцинтинъ, кольхицинъ** и т. д.

Въ хлороформѣ растворяются: **цинхонинъ, теоброминъ, папавѳринъ, нарцеинъ, дигиталинъ, сенегинъ, кольхицинъ, пикротоксинъ** и т. д.

Водный кислый растворъ подщелачиваютъ амміакомъ и взбалтываютъ послѣдовательно съ петролейнымъ эфиромъ, бензоломъ, хлороформомъ и амиловымъ спиртомъ.

Въ петролейный эфиръ переходятъ: **коніинъ, никотинъ, эметинъ, вератринъ, хининъ, стрихнинъ** и другіе.

Въ бензолъ переходятъ: **аконитинъ, атропинъ, бруцинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ, кодеинъ, наркотинъ, пилокарпинъ, физостигминъ, стрихнинъ, хининъ, цинхонинъ** и т. д. Хлороформомъ извлекаются **хинные алкалоиды, нарцеинъ,** слѣды **морфія и папаверина.**

Амиловымъ спиртомъ извлекаются **морфій, нарцеинъ, соланинъ, салицинъ** и **сапонинъ.**

Впослѣдствіи Драгендорфъ сдѣлалъ отступленіе отъ этой системы и рекомендуетъ вмѣсто сѣрной кислоты примѣнять уксусную кислоту въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ имѣются

легко разлагающіяся вещества, какъ **аконитинъ, дигиталинъ.** Иногда можно для извлеченія пользоваться этиловымъ эфиромъ.

Методъ Киппенбергера.

Способъ Киппенбергера основывается на наблюденіи, что дубильныя соединенія алкалоидовъ довольно легко растворяются въ жидкостяхъ, содержащихъ глицеринъ, причемъ бѣлковыя вещества въ этихъ случаяхъ или совсѣмъ не растворяются, или растворяются очень трудно.

Размельченныя внутренности извлекаются глицериномъ, въ которомъ растворены винная кислота и танинъ: 10 гр. танина и 1 гр. винной кислоты въ 100 куб. ц. глицерина[1]).

На 100 гр. твердыхъ веществъ берутъ 100—150 гр. этой смѣси и настаиваютъ въ продолженіе 2 дней при 40°. Твердыя вещества сначала отцѣживаютъ, а потомъ слегка отжимаютъ; остатки еще разъ промываютъ водою съ небольшимъ количествомъ глицерина. Собранныя промывныя воды и глицериновая смѣсь соединяются вмѣстѣ и нагрѣваются на водяной банѣ при 50°, послѣ охлажденія отфильтровываются отъ выдѣлившихся бѣлковыхъ веществъ. Кислую жидкость взбалтываютъ два раза съ низкокипящимъ (30°—50°) петролейнымъ эфиромъ.

Петролейный эфиръ извлекаетъ жиръ, слѣды **вератроидина** и **іервина.**

Для удаленія петролейнаго эфира глицериновую жидкость нагрѣваютъ на водяной банѣ и послѣ охлажденія извлекаютъ хлороформомъ.

Въ хлороформъ переходятъ: **кольхицинъ, дигиталинъ, пикротоксинъ, кантаридинъ, папаверинъ, аконитинъ, наркотинъ, іервинъ, гейзоспермипъ**; кромѣ того малыя количества **дельфинина, бруцина, вератрина, тебаина, нарцеина** и **стрихнина.**

1) Недавно (Zeitschrift f. analyt. Chem. **42**, 696—706. 1903) Киппенбергеръ предлагаетъ извлекать $1^1/_2$ килогр. (!?) внутренностей нагрѣтой смѣсью 500 гр. глицерина и 100 гр. танина и даетъ, по нашему мнѣнію не совсѣмъ правильную, оцѣнку способамъ Стаса-Отто, Драгендорфа и Гильгеръ-Кюстера.

Къ кислой жидкости прибавляютъ въ дѣлительной воронкѣ слабый растворъ ѣдкаго кали или натра до ясно-щелочной реакціи и извлекаютъ ее снова хлороформомъ. Изъ щелочной жидкости извлекаются: **стрихнинъ, бруцинъ, спартеинъ, конiинъ, никотинъ, атропинъ, кодеинъ, эметинъ, вератринъ, дельфининъ, пилокарпинъ, апоморфинъ** и остатки **наркотина, папаверина** и **аконитина.**

Для превращенія щелочной жидкости въ углекислую, прибавляютъ насыщенный растворъ двууглекислыхъ солей калія или натрія и извлекаютъ хлороформомъ, содержащимъ 10% по объему спирта; при этомъ извлекаются **морфій** и **нарцеинъ.**

Наконецъ пересыщаютъ жидкость хлористымъ натріемъ и извлекаютъ смѣсью равныхъ объемовъ эфира и хлороформа; въ эту смѣсь переходитъ **строфантинъ.**

После неблагопріятной критики, сдѣланной Шольтцомъ [1]), Зейда (l. c.) и нѣсколькими другими изслѣдователями, Киппенбергеръ [2]) предлагаетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ слѣдующее отступленіе. Испытуемый объектъ извлекаютъ подкисленнымъ спиртомъ, спиртную жидкость выпариваютъ и къ остатку прибавляютъ ацетонъ, воду и танинъ, пару капель соляной кислоты и слабо нагрѣваютъ. Фильтратъ смѣшиваютъ съ 10—20 куб. ц. глицерина и нагрѣваютъ на водяной банѣ до полнаго улетучиванія ацетона. Разбавляютъ водою, фильтруютъ и извлекаютъ ядовитыя вещества хлороформомъ.

Очищеніе ядовитыхъ веществъ различныхъ фазъ обработки.

Отъ жира очищаются ядовитыя вещества посредствомъ растворенія въ слабо подкисленной водѣ и послѣдовательной обработки.

Алкалоиды отдѣляются отъ горькихъ веществъ и глюкозидовъ растворомъ іода въ іодистомъ каліи: алкалоиды осаждаются въ формѣ іодистоводородныхъ соединеній — періодидовъ, а остальныя вещества остаются въ растворѣ. Періодиды растворяютъ въ ацетонѣ и разлагаютъ щелочью. Щелочную жидкость разбавляютъ водою, подкисляютъ и прибавляютъ $^1/_{10}$ n раствора сѣрноватистокислаго натрія для удаленія іода. Ацетонъ отгоняютъ на водяной банѣ, при-

1) Archiv d. Pharmacie **237**, 71. 1899.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie. **39**, 608—632. 1900.

бавляютъ щелочи до ясно щелочной реакціи и извлекаютъ хлороформомъ. Или же изъ водныхъ растворовъ осаждаютъ растворомъ танина въ соляной кислотѣ слѣдующіе алкалоиды и глюкозиды: кольхицинъ, папаверинъ, наркотинъ, аконитинъ, дельфининъ, дигиталинъ, агарицинъ. Въ растворѣ остаются пикротоксинъ и кантаридинъ.

Кромѣ того разбавленныя щелочи извлекаютъ кантаридинъ, пикротоксинъ, дигиталинъ, кольхицинъ, остальныя соединенія не растворяются въ щелочи.

Нейтральныя соли алкалоидовъ, при прибавленіи раствора пикриновой кислоты (11,4285 пикриновой кислоты въ литрѣ воды), осаждаются; пикраты, растворимые въ аммјакѣ: пикраты наркотина, папаверина; не растворяется пикратъ аконитина. Растворъ красной кровяной соли осаждаетъ изъ концентрированныхъ растворовъ папаверинъ, аконитинъ и дельфининъ, при стояніи около 24 часовъ папаверинъ выдѣляется нацѣло.

Одновременно съ папавериномъ можетъ осаждаться и наркотинъ, который можно выдѣлить нитропрусидъ-натріемъ, папаверинъ же не осаждается послѣднимъ реактивомъ.

Солянокислый растворъ танина даетъ съ бруциномъ, стрихниномъ, эметиномъ, вератриномъ, кодеиномъ и тебаиномъ осадки; спартеинъ, никотинъ, коніинъ и атропинъ не осаждаются имъ. Осадки растворяютъ въ глицеринѣ, разлагаютъ щелочью; алкалоиды извлекаютъ хлороформомъ или эфиромъ.

Никотинъ, коніинъ и спартеинъ перегоняютъ съ водянымъ паромъ.

Стрихнинъ, бруцинъ, эметинъ, кодеинъ, вератринъ и атропинъ отдѣляются растворомъ двухромокислаго калія. Осаждается только одинъ стрихнинъ въ видѣ хромокислаго соединенія; его можно также осаждать желтой кровяной солью. Хромокислый бруцинъ не растворяется въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, но онъ появляется въ осадкѣ позже, чѣмъ стрихнинъ.

Атропинъ, кодеинъ, стрихнинъ, бруцинъ, вератринъ, тебаинъ можно также отдѣлить въ видѣ пикратовъ; пикратъ бруцина вовсе не растворяется въ амміакѣ, а вератрина мало.

Морфій и нарцеинъ можно отдѣлить другъ отъ друга

растворомъ танина, содержащимъ соляную кислоту, при чемъ морфій растворяется; съ пикриновою кислотою нарцеинъ даетъ осадокъ пикрата. Слѣдуетъ припомнить, что изъ раствора солянокислаго морфія пикриновой кислотой осаждается также и пикратъ морфія.

Способъ Сеньковскаго.

Критикуя способъ Киппенбергера, Сеньковскій[1]) доказываетъ, что съ одной стороны глицеринотаниновый растворъ алкалоидовъ при разбавленіи водою можетъ давать осадки алкалоидовъ, съ другой стороны пептоны тоже растворяются въ такой смѣси; кромѣ того глицеринъ растворяетъ много бѣлковыхъ веществъ. Поэтому онъ предложилъ собственный способъ. 100 гр. внутренностей настаиваютъ съ 100 куб. ц. воды, подкисленной винной кислотой, въ продолженіе сутокъ. Плотныя вещества отцѣживаются и отжимаются, а къ фильтрату прибавляютъ постепенно 10°/₀ водный растворъ танина изъ бюретки до тѣхъ поръ, пока отфильтрованныя пробы перестанутъ давать помутнѣніе. На 100 гр. внутренностей расходуются приблизительно 10—15 куб. ц. раствора танина. Тотчасъ же прибавляютъ небольшое количество порошка недубленной кожи, взбалтываютъ и оставляютъ на нѣсколько часовъ, чтобы разложить образовавшіеся танаты алкалоидовъ; затѣмъ жидкость фильтруютъ. Фильтратъ получается прозрачный и мало окрашенный, такъ какъ съ дубильными соединеніями бѣлковыхъ веществъ осаждаются и красящія вещества. Во все время работы жидкость должна имѣть ясно кислую реакцію.

Алкалоиды онъ послѣ подщелачиванія извлекаетъ при помощи хлороформа, содержащаго 20°/₀ абсолютнаго спирта; горькія же вещества и глюкозиды тѣмъ же самымъ растворителемъ, только изъ кислаго раствора. Остатки послѣ испаренія растворителя изслѣдуются обычнымъ путемъ.

---

1) v. Senkowski. Zeitschrift f. analyt. Chemie **37**, 359. 1898.

Перфорація.

При извлеченіи алкалоидовъ, глюкозидовъ и горькихъ веществъ по вышеописаннымъ методамъ мы пользуемся взбалтываніемъ жидкостей съ растворителями. Только Hilger-Küster предлагали извлекать растворителями сухіе гипсовые остатки въ приборѣ Сокслета.

Простое взбалтываніе имѣетъ нѣкоторыя неудобства. Во первыхъ, испытуемое вещество довольно часто образуетъ съ растворителями плотныя эмульсіи, трудно раздѣляемыя простымъ прибавленіемъ спирта. Не избѣгается образованіе эмульсіи также прибавленіемъ раствора хлористаго натрія или извлеченіемъ вещества хлороформомъ, содержащимъ 10%—20% спирта. Во вторыхъ, необходимое частое взбалтываніе отнимаетъ много времени.

Въ настоящее время рекомендуются для фармацевтическихъ и судебно-химическихъ цѣлей различные приборы, т. н. „перфораторы" для извлеченія эфиромъ или хлороформомъ предварительно приготовленныхъ кислыхъ или щелочныхъ жидкостей при нагрѣваніи. Въ эти растворители переходятъ, понятно, тѣ же самыя соединенія, что и при взбалтываніи; но такъ какъ растворители находятся въ нагрѣтомъ состояніи, то вещества извлекаются и болѣе основательно, и скорѣе. Для судебно-химической цѣли болѣе всего заслуживаетъ вниманія приборъ Гадамера.

Приборъ Гадамера.

Этотъ приборъ одинаково примѣнимъ при растворителяхъ, которые по удѣльному вѣсу тяжелѣе или легче испытуемаго вещества.

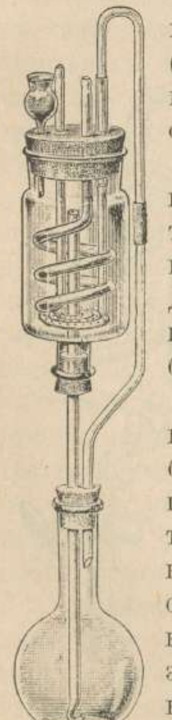
Рис. 8.

Рисунокъ показываетъ приборъ, готовый для извлеченія жидкости эфиромъ. Кранъ (f) закрытъ, трубку (a) соединяютъ

1) Archiv d. Pharmacie **237**, 68. 1899.

посредствомъ пробуравленной пробки съ колбочкой, содержащей эфиръ; къ трубкѣ (b) присоединяютъ холодильникъ (лучше всего шарообразный), предварительно вливъ чрезъ воронку (с) испытуемой жидкости. Эфиръ сгущается въ холодильникѣ и протекаетъ въ воронку (с), проникаетъ чрезъ жидкость въ (d, e) и, попадая въ трубку (а), стекаетъ обратно въ колбу, нагрѣваемую на водяной банѣ, извлекая такимъ образомъ изслѣдуемыя вещества.

При примѣненіи хлороформа приборъ располагаютъ въ обратномъ порядкѣ: теперь трубку (b) соединяютъ съ колбою, содержащей хлороформъ, трубку (g) съ холодильникомъ, открывъ понятно кранъ и наполнивъ трубку (е) жидкостью, трубку (а) закрываютъ плотно пробкой. Пары хлороформа, проникая чрезъ с, такъ какъ трубка (а) закрыта, въ (g) и холодильникъ, попадаютъ каплями на жидкость въ трубкѣ (е) и стекаютъ обратно въ колбу.


Рис. 9.

Приборъ, колбу, трубки и холодильникъ прикрѣпляютъ во время работы зажимами къ стативу и колбу нагрѣваютъ на водяной банѣ, извлекать можно каждый разъ около 50 куб. ц. Для большихъ количествъ жидкости, извлекаемой только эфиромъ, можно примѣнить и приборъ Гагемана.

Приборъ ясенъ изъ рисунка. Въ колбу вливаютъ эфиръ, при нагрѣваніи на водяной банѣ эфиръ чрезъ трубку, оканчивающуюся подъ пробкой, уходитъ въ цилиндръ, въ которомъ влита испытуемая жидкость. Такъ какъ конецъ трубки имѣетъ массу мелкихъ отверстій, то эфиръ проникаетъ въ видѣ мелкихъ капель всю жидкость и чрезъ другую трубку, загнутую на концѣ крючкомъ, попадаетъ обратно въ колбу и послѣ нагрѣванія опять улетучиваясь переходитъ въ жидкость. Шаровидная воронка служитъ для вливанія въ цилиндръ жидкости, а къ змѣвой трубкѣ прикрѣпляютъ каучуковыя трубки для пропусканія холодной воды, служащей для охлажденія испытуемой жидкости.

Оцѣнка способовъ извлеченія горькихъ веществъ, глюкозидовъ и алкалоидовъ.

До Стаса уже открывались тѣмъ или другимъ путемъ алкалоиды и иныя ядовитыя растительныя вещества, но онъ первый предложилъ для извлеченія алкалоидовъ пользоваться щавелевой кислотой; скоро было замѣчено, что нѣкоторые алкалоиды, какъ напр. бруцинъ и стрихнинъ, даютъ трудно растворимыя въ водѣ щавелевокислыя соединенія. Замѣняя эту кислоту винной, Отто желалъ избѣжать этихъ неудобствъ, но и виннокислыя соединенія нѣкоторыхъ алкалоидовъ требуютъ для своего раствореніа сравнительно большихъ количествъ воды; помимо этого виннокислыя соединенія легче подвергаются гидролитическому распаду, чѣмъ соединенія минеральныхъ кислотъ. Дальнѣйшимъ неудобствомъ способа Стаса и его видоизмѣненія Отто является примѣніе спирта для извлеченія веществъ. Спиртъ быстро свертываетъ бѣлковыя вещества, вслѣдствіе чего нѣкоторая часть можетъ остаться неизвлеченной [въ объектѣ изслѣдованія. Слѣдовательно, необходимо весьма тщательное измельченіе внутренностей, вообще изслѣдуемаго вещества.

Въ способѣ Драгендорфа трудно опредѣлить количество сѣрной кислоты, достаточное въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, а излишекъ сѣрной кислоты дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ не только на глюкозиды, но и на нѣкоторые алкалоиды, напр. на аконитинъ, кокаинъ, атропинъ и его гомологи. Поэтому Драгендорфъ въ послѣднемъ изданіи своего руководства уже совѣтуетъ въ такихъ случаяхъ замѣнять сѣрную кислоту уксусной. Немаловажное значеніе имѣетъ и то обстоятельство, на которое обратили вниманіе Ogièr, Gautièr и въ особенности Guareschi-Mosso, что сѣрная кислота дѣйствуетъ на бѣлковыя вещества пептонизирующимъ образомъ, что усиливаетъ образованіе различныхъ амидовъ, аминовъ и пр.

Спиртъ, примѣняемый при способѣ Стаса-Отто, и вода при способѣ Драгендорфа одинаково извлекаютъ различные амины, амидокислоты и т. п.

Упрекъ, сдѣланный способу Драгендорфа, что жидкости

болѣе часто даютъ эмульсіи, чѣмъ при способѣ Стаса-Отто не основателенъ, ибо эфиръ при послѣднемъ способѣ довольно часто даетъ плотныя эмульсіи.

Далѣе, амиловый спиртъ, употребляемый какъ при способѣ Стаса-Отто, такъ и при способѣ Драгендорфа, необходимо замѣнить другимъ растворителемъ — или чистымъ хлороформомъ, или хлороформомъ, содержащимъ спиртъ —, потому что онъ имѣетъ высокую точку кипѣнія, пары его ядовиты, онъ только весьма рѣдко чистъ, слѣдовательно требуетъ тщательной предварительной очистки, и наконецъ трудно удаляется простымъ испареніемъ изъ алкалоидныхъ остатковъ, что весьма важно при физіологическомъ опытѣ, да еще самъ извлекаетъ массу загрязненій изъ жидкостей рядомъ съ алкалоидомъ, иногда переходитъ въ амиловый спиртъ и хлористый аммоній, если онъ былъ прибавленъ въ избыткѣ. Часть жидкости растворяется въ амиловомъ спиртѣ. Приведенное было доказано многими изслѣдователями и въ послѣднее время работами Проелса. Остатки испытуемыхъ веществъ никогда не получаются при извлеченіи съ амиловымъ спиртомъ такъ чисты, чтобы съ ними можно было производить убѣдительные опыты.

Ogièr, критикуя способы Стаса-Отто и Драгендорфа, предлагаетъ съ своей стороны слѣдующій видоизмѣненный способъ: измельченныя вещества при 60° извлекаютъ 95 % спиртомъ и винной кислотой, спиртныя вытяжки выпариваютъ на водяной банѣ, остатокъ разбавляютъ водою, пересыщаютъ двууглекислымъ натріемъ и извлекаютъ эфиромъ. Эфирную вытяжку выпариваютъ на водяной банѣ, подкисляютъ и извлекаютъ послѣдовательно, по способу Драгендорфа, петролейномъ эфиромъ, бензоломъ и хлороформомъ. Водный кислый растворъ подщелачиваютъ аммiакомъ и опять обрабатываютъ послѣдовательно петролейномъ эфиромъ, бензоломъ, хлороформомъ и наконецъ амиловымъ спиртомъ. Остатки, послѣ испаренія растворителей, изслѣдуются обычнымъ образомъ.

Большимъ неудобствомъ способа Киппенбергера является большое количество taнинъ-глицерина, необходимое для обработки животныхъ остатковъ; притомъ объемъ еще увеличивается отъ разбавленія этихъ извлеченій водою, а бѣл-

ковыя вещества по этому способу не всегда нацѣло осаждаются. Какъ мы сами могли убѣдиться, и на что указалъ Зейда[1]), петролейный эфиръ не извлекаетъ всѣхъ загрязненій, кромѣ того его реактивъ — растворъ іода въ іодистомъ каліи осаждаетъ не только алкалоиды, но и другія соединенія, напр. амины, растворимые въ ацетонѣ.

Проелсъ[2]) считаетъ способъ Киппенбергера непригоднымъ для судебно-химическаго анализа.

О пригодности способа Сеньковскаго произведено еще мало провѣрочныхъ изслѣдованій, такъ что въ нашемъ распоряженіи пока остаются всего два хорошо обоснованныхъ способа, именно Стасъ-Отто и Драгендорфа. Большое число другихъ способовъ представляетъ собою собственно только видоизмѣненія этихъ методовъ. При осторожной работѣ можно открыть алкалоиды и другія вещества какъ по способу Стаса-Отто, такъ и по способу Драгендорфа.

Реактивы на алкалоиды, глюкозиды и горькія вещества.

Общіе или осадочные реактивы.

Къ остатку послѣ испаренія растворителя прибавляютъ нѣсколько капель воды и каплю разбавленной сѣрной или соляной кислоты, для превращенія алкалоида въ соль. Стеклянную чашечку или часовое стеклышко, въ которыхъ производилось раствореніе, ставятъ на черную глянцовитую бумажку, затѣмъ изъ тонко вытянутой стекляной трубочки прибавляютъ каплю реактива и слѣдятъ за появленіемъ помутнѣнія, указывающаго на образованіе осадка, который и изслѣдуютъ подъ микроскопомъ. Особенно нужно слѣдить, не появляются ли кристаллы. Нѣкоторые алкалоиды даютъ съ общими реактивами довольно характерныя кристаллическія соединенія.

Растворъ сулемы: 13,55 гр. сулемы растворяютъ въ водѣ и разбавляютъ водою до 1000 куб. ц. Этотъ растворъ

---

1) Zeitschrift für offentliche Chemie IV, 699—478. 1898.

2) Apotheker-Zeitung 1901.

даетъ со многими алкалоидами кристаллическія или аморфныя двойныя соединенія. Соединенія бруцина, стрихнина, кодеина и тебаина не растворимы въ водѣ. Соединенія атропина, нарцеина, наркотина и вератрина въ водѣ растворимы. Нужно избѣгать избытка реактива, присутствія спирта, уксусной кислоты и амміака.

Растворъ трехxлористаго золота: 1 гр. хлористаго золота растворяютъ въ 19 г. воды съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель соляной кислоты. Этотъ реактивъ вызываетъ малохарактерные осадки, только ураты атропина, гіосціамина и гіосцина своимъ кристаллическимъ строеніемъ различаются другъ отъ друга.

Растворъ четырехxлористой платины: употребляется водный растворъ 1:19, онъ даетъ желтоватые осадки; аморфные осадки иногда при стояніи, еще скорѣе при перекристаллизаціи изъ воды или спирта, переходятъ въ кристаллы.

Двойныя соединенія сулемы, хлористаго золота и хлористой платины алкалоидовъ быстро разлагаются при нагрѣваніи съ водою.

Растворъ азотнокислаго урана. J. Aloy[1]) рекомендуетъ пятипроцентный растворъ азотнокислаго урана, нейтрализированнаго амміакомъ. Двойныя соединенія азотнокислаго урана съ алкалоидами $U_2O_3H_2 . 2A . H_2O$ сначала аморфны, потомъ кристаллизуются, не растворимы въ водѣ и спиртѣ. Не осаждаются кофеинъ и теоброминъ. Осадки морфія при стояніи окрашиваются въ красный цвѣтъ.

Растворъ іода въ іодистомъ каліи по Киппенбергеру: 5 гр. іода, 10 гр. іодистаго калія растворяютъ въ 100 гр. воды. Этотъ растворъ даетъ съ алкалоидами осадки непостояннаго состава; они бываютъ окрашены въ буроватый цвѣтъ и заключаютъ въ себѣ свободный іодъ. Осажденіе ускоряется прибавленіемъ небольшого количества разбавленной сѣрной или соляной кислоты. Отъ дѣйствія влаги и отъ спирта осадки разлагаются; всѣ растворяются въ ацетонѣ. Предположеніе, что эти соединенія представляютъ собою періодиды, было опровергнуто Шольтцомъ[2]).

---

1) Bull. Soc. Chem. (3) **29**, 610—611. 1903.

2) Archiv d. Pharmacie **237**, 71. 1899.

Растворъ двуіодистой ртути — реактивъ Майера: 13,546 гр. сулемы и 49,8 гр. іодистаго калія растворяютъ въ водѣ до одного литра. Осадки получаются аморфные или кристаллическіе, желтоватаго цвѣта. Съ алкалоидами пуриновой группы — кофеинъ, теоброминъ — осадковъ не получается. Осажденіе двойныхъ соединеній ускоряется, какъ это было доказано Tanret'омъ[1]), прибавленіемъ раствора ѣдкаго натра.

Растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи — реактивъ Краута[2]). Впервые подобный реактивъ былъ предложенъ Драгендорфомъ, реактивъ Краута приготовляется слѣдующимъ образомъ: растворяютъ 80 гр. основного азотнокислаго висмута въ 200 гр. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,18; къ раствору приливаютъ маленькими количествами раствора іодистаго калія (272 гр. іодистаго калія въ небольшомъ объемѣ воды). Смѣсь оставляютъ для выкристаллизовыванія азотнокислаго калія, послѣ чего жидкость сливаютъ и разбавляютъ водою до одного литра. Осадки, образуемые этимъ реактивомъ въ растворахъ алкалоидовъ, красножелтые, но реактивъ мало надеженъ и въ той формѣ, которую предлагаютъ Драгендорфъ и Mercier[3]), потому что онъ довольно часто даетъ осадки основного іодистаго висмута уже при простомъ разбавленіи водою.

Растворъ іодистаго кадмія и іодистаго калія — реактивъ Marmé[4]). 20 гр. іодистаго кадмія, 20 гр. іодистаго калія растворяютъ въ 60 гр. воды. Осадки большей частью аморфные, переходящіе постепенно въ кристаллическіе; окрашены въ желтый цвѣтъ. Съ кофеиномъ осадка не получается. Красивыя иглы, соединенныя въ звѣздочки, получаются съ морфіемъ, а кодеинъ осаждается въ видѣ квадратныхъ табличекъ.

Избѣгать нужно избытка реактива, ибо осадки вновь растворяются въ немъ.

Растворъ фосфорновольфрамовой кислоты —

1) Journal d. pharm. et d. chem. **28**, 441. 1893.
2) Liebigs Annal. **210**, 310. 1882. Archiv d. Pharmacie **235**, 151. 1897.
3) Jean и Mercier, Specielle Reagentien, нѣмецкій переводъ Duden 1897 г.
4) Comt. rend. **63**, 843. 1868.

реактивъ Шейблера[1]). 10 гр. вольфрамовокислаго и 8 гр. фосфорнокислаго натра растворяютъ въ 50 куб. ц. смѣси, состоящей изъ 4 ч. воды и 1 ч. азотной кислоты. Соединенія съ алкалоидами получаются скорѣе въ присутствіи свободной кислоты, но они мало характерны.

Растворъ фосфорномолибденовой кислоты — реактивъ de Vrij[2]). Подобный реактивъ, какъ реактивъ de Vrij, былъ предложенъ Зоненшейномъ.

Растворъ фосфорнокислаго натра подкисляютъ азотной кислотой и осаждаютъ молибденовокислымъ аммоніемъ; осадокъ сначала промываютъ водою, потомъ растворяютъ въ слабомъ растворѣ соды. Жидкость выпариваютъ и накаливаютъ до полнаго удаленія амміака. Остатокъ растворяютъ въ 10 ч. воды и прибавляютъ понемногу азотной кислоты до тѣхъ поръ, пока образующійся осадокъ растворится вновь.

Осадки съ алкалоидами мало характерны, они скоро окрашиваются въ синій или зеленый цвѣтъ отъ возстановленныхъ соединеній молибдена; нельзя придавать особое значеніе и тѣмъ цвѣтовымъ реакціямъ, которыя получаются съ этими осадками. Осажденіе нужно производить въ кислой средѣ, первоначально получается обыкновенно только помутнѣніе. Амміакъ препятствуетъ опредѣленію присутствія алкалоида потому, что самъ даетъ осадки.

Растворъ танина: 1 ч. танина, 1 ч. спирта растворяютъ въ 8 ч. воды. Осадки аморфные, растворимы въ глицеринѣ. Танаты атропина, коніина, никотина и морфія растворяются въ водѣ, подкисленной соляной кислотой; соединенія бруцина и стрихнина въ ней не растворяются. Осадокъ кофеина растворяется въ избыткѣ реактива.

Растворъ пикриновой кислоты. Съ 1 °/₀ воднымъ растворомъ получаются желтые кристаллическіе осадки. Chandelon[3]) рекомендуетъ, какъ это дѣлалъ Tamba[4]) съ щавелевой кислотой, смѣшивать 15 куб. ц. раствора алка-

1) Journal f. prakt Chem. **80**, 211. 1860.
2) Journal d. pharm. et d. chim. **26**, 219. 1891.
3) Chemik.-Ztg. **24**, 89. 1900.
4) Tamba l. c.

лоида въ безводномъ эфирѣ и 15 куб. ц. насыщеннаго эфирнаго раствора пикриновой кислоты; при этомъ онъ наблюдалъ, что аконитинъ, вератринъ, конiинъ, кофеинъ, наркотинъ, соланинъ и теоброминъ не осаждаются. Отчасти, и притомъ аморфно, осаждаются кодеинъ и хининъ; въ кристаллическомъ видѣ — бруцинъ, никотинъ, папаверинъ, тебаинъ, цинхонинъ. Нацѣло осаждаются въ видѣ кристалловъ атропинъ, кокаинъ, пилокарпинъ и стрихнинъ. Wormley [1]), Поповъ [2]), Vadam [3]) и Zenetti [4]) подробно изслѣдовали микроскопическое отношенiе нѣсколькихъ алкалоидовъ — атропина, бруцина, кокаина, морфiя, никотина и стрихнина.

Частные или цвѣтовые реактивы.

Многiя горькiя вещества, глюкозиды и алкалоиды даютъ съ различными кислотами и смѣсями кислотъ, далѣе съ нѣкоторыми солями и окисями характерныя окрашиванiя. Химическiя причины, отъ которыхъ зависятъ окрашиванiя, пока выяснены только для немногихъ приведенныхъ веществъ. Но несмотря на этотъ эмпиризмъ, эти цвѣтовыя реакцiи имѣютъ громадное значенiе для судебно-химическаго анализа. Кромѣ того нѣтъ никакого сомнѣнiя, что большинство реакцiй зависитъ отъ окислительныхъ и возстановительныхъ процессовъ.

Крѣпкая соляная кислота уд. в. 1,19.

Крѣпкая сѣрная кислота уд. в. 1,84. Она должна быть химически чиста, т. е. не содержать ни окисловъ азота, ни солей металловъ, ни соляной кислоты. Такiя примѣси или могутъ затѣнять реакцiю, или симулировать.

Крѣпкая азотная кислота уд. в. 1,40.

Крѣпкая фосфорная кислота 30%.

Реактивъ Эрдмана. Сѣрная кислота, содержащая незначительное количество азотной кислоты. Смѣшиваютъ 6 капель крѣпкой азотной кислоты и 100 куб. ц. воды. 10 капель этой разбавленной азотной кислоты и 20 гр. чистой

1) Micro-chemistry of Toisons. New-York 1869.
2) Ann. d'Hyg. et de Med. Leg. XXVI. 81.
3) Journal d. Pharm. et d. Chim. 31, 11. 1896.
4) Festschrift d. deut. Apoth. Ver. i. Strassburg. 2. Teil. 66. 1897.

крѣпкой сѣрной кислоты представляютъ собою реактивъ Эрдмана.

Реактивъ Келлера, сѣрная кислота съ незначительнымъ количествомъ окисной соли желѣза.

Реактивъ Фрэде, растворъ 1 гр. молибденокислаго аммонія въ 100 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реактивъ Манделина, растворъ 1 гр. ванадіево-кислаго аммонія въ 200 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реактивъ Марки, 2 капли формалина смѣшиваютъ съ 3 куб. ц. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реактивъ Каро, растворъ пиросѣрнокислаго калія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Можно также при охлажденіи смѣшать 1 ч. перекиси водорода и 5 ч. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реактивъ Меке, растворъ 0,5 гр. селенистой кислоты въ 100 гр. крѣпкой сѣрной кислоты.

Растворъ мышьяковой кислоты въ сѣрной. 1 гр. мышьяковой кислоты растворяютъ въ 100 гр. крѣпкой сѣрной кислоты. Этотъ реактивъ даетъ окрашиванія съ многими алкалоидами опія, въ особенности при нагрѣваніи.

Предварительные опыты.

По способу Отто взбалтываніемъ съ эфиромъ получаются изъ кислаго раствора: дигиталинъ, кольхицинъ, пикротоксинъ и кантаридинъ.

Сѣрная кислота окрашиваетъ дигиталинъ въ краснобурый, кольхицинъ въ желтый, а пикротоксинъ въ оранжевый цвѣтъ.

Реактивъ Эрдмана окрашиваетъ кольхицинъ въ синій, переходящій въ фіолетовый, наконецъ желтый цвѣтъ.

Сѣрная кислота и двухромокислый калій окрашиваютъ пикротоксинъ въ бурый, переходящій въ зеленый цвѣтъ.

Сѣрная кислота съ бромной водой окрашиваютъ дигиталинъ въ фіолетовый или красный цвѣтъ.

Ванадіевосѣрная кислота окрашиваетъ кольхицинъ въ синій или зеленобурый цвѣтъ; пикротоксинъ въ

оранжевый; дигиталинъ въ темнобурый съ красными полосами.

Крѣпкая фосфорная кислота при выпариваніи съ дигиталиномъ окрашивается сначала въ красноватый, а потомъ въ фіолетовый цвѣтъ. Кантаридинъ цвѣтовыхъ реакцій не даетъ.

Изъ щелочного раствора взбалтываніемъ съ эфиромъ получаются: жидкіе алкалоиды — коніинъ, никотинъ; твердые — пилокарпинъ, атропинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ, гоматропинъ, стрихнинъ, бруцинъ, кофеинъ, хининъ, цинхонинъ, вератринъ, дельфининъ, физостигминъ, кодеинъ, наркотинъ, тебаинъ, папаверинъ, героинъ, перонинъ, діонинъ, соланинъ, эметинъ, аконитинъ.

Сѣрная кислота окрашиваетъ: вератринъ въ желтый, переходящій въ красножелтый и, наконецъ, въ красный цвѣтъ; физостигминъ сначала безцвѣтенъ, а потомъ переходитъ въ красножелтый; дельфининъ въ краснобурый; наркотинъ зеленоватый, а потомъ желтый; тебаинъ въ красный, къ концу реакціи въ желтоватый; эметинъ въ бурозеленый; аконитинъ въ желтый, переходящій въ фіолетовый цвѣтъ. Сѣрная кислота растворяетъ слѣдующіе алкалоиды сначала безъ окрашиванія, послѣ же нагрѣванія безцвѣтный растворъ окрашивается: кодеинъ въ синій, папаверинъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Стрихнинъ растворяется въ сѣрной кислотѣ безцвѣтно, но послѣ прибавленія кристаллика двухромокислаго калія появляются фіолетовыя полосы.

Сѣрная кислота, содержащая мышьяковую кислоту, окрашиваетъ кодеинъ въ синій, послѣ прибавленія соляной кислоты въ пурпуровый цвѣтъ, діонинъ и героинъ въ зеленый, послѣ прибавленія соляной кислоты въ пурпуровый цвѣтъ.

Реактивъ Марки окрашиваетъ кодеинъ въ фіолетовокрасный, перонинъ темнокрасный, діонинъ въ фіолетовокрасный, героинъ въ пурпуровокрасный, наркотинъ въ фіолетовый, тебаинъ въ красный и соланинъ въ темнокрасный цвѣтъ.

Реактивъ Меке окрашиваетъ кодеинъ въ синій, переходящій въ зеленый цвѣтъ, наркотинъ въ синій, переходящій въ красный.

Реактивъ Каро окрашиваетъ стрихнинъ въ красно-

желтый, соланинъ въ зеленобурый, хининъ въ желтый, кодеинъ, наркотинъ, перонинъ, героинъ, діонинъ въ буровато-зеленый, тебаинъ въ красный и бруцинъ въ оранжевый цвѣтъ.

Азотная кислота растворяетъ бруцинъ съ желтокраснымъ окрашиваніемъ.

Виталіевая реакція. Послѣ испаренія раствора атропина въ азотной кислотѣ на водяной банѣ получается желтый остатокъ, который окрашивается крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ краснофіолетовый цвѣтъ. Эта реакція свойственна помимо гіосціамина и гіосцина еще и алкалоиду стрихнину. Вопреки утвержденію Menegazzi и другихъ, мы часто наблюдали интенсивное фіолетовое окрашиваніе, ничѣмъ не отличающееся отъ атропина[1]). Остальные алкалоиды окрашиваются при этой реакціи въ малохарактерный желтый или бурый цвѣтъ, только вератринъ окрашивается иногда въ кровавокрасный цвѣтъ, распространяя запахъ коніина; послѣднее было уже извѣстно раньше[2]), но повидимому забыто, т. к. Кондаковъ[3]) и Кунцъ-Краузе[4]) упоминаютъ о немъ, какъ о новой реакціи. Второй доказалъ, что она зависитъ отъ β пиколина, а первый — что при ней дѣйствительно образуется коніинъ. При реакціи Витали алкалоиды опія и атропинъ распространяютъ запахъ карбиламина.

Изъ аммiачнаго раствора извлекается эфиромъ апоморфинъ, окрашивающійся **азотной кислотою** въ красный или краснофіолетовый цвѣтъ; отъ сѣрной кислоты, содержащей мышьяковую, въ зеленый цвѣтъ, переходящій отъ прибавленія соляной кислоты въ бурый.

Хлороформомъ или амиловымъ спиртомъ изъ аммiачнаго же раствора извлекаются морфій и нарцеинъ.

Морфій окрашивается реактивомъ Фрэде въ фіолетовый, реактивомъ Марки въ темнокрасный и реактивомъ Меке въ синій цвѣтъ, переходящій въ зеленый. Сѣрная кислота съ мышьяковой кислотой даетъ съ морфіемъ зеленое окрашиваніе, переходящее отъ соляной кислоты въ краснофіолетовое.

---

1) Sitzungsbericht d. Dorpat. Naturforschergesell. Bd. **18**. 90. 1899.
2) Fresenius. Anleit z. Qualitativ. Chem. Analyse 16. Aufl. 593. 1895.
3) Chemiker-Zeit. **23**, 3. 1899.
4) Pharmaceut. Centralhalle. **38**. 846. 1898.

Нарцеинъ реактивомъ Фрэде окрашивается въ зеленый цвѣтъ, реактивомъ Марки въ краснобурый, а реактивомъ Меке въ зеленоватый, переходящій въ фіолетовый цвѣтъ.

Аммiачная жидкость, послѣ насыщенія углекислотой и выпариванія съ гипсомъ или пескомъ, обрабатывается горячимъ спиртомъ, извлекающимъ кураринъ. Кураринъ послѣ растворенія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ даетъ съ кристалликомъ двухромокислаго калія фіолетовое окрашиваніе, т. е. реакцію стрихнина; ванадіевосѣрная кислота окрашиваетъ кураринъ въ краснофіолетовый цвѣтъ.

Дигиталинъ.

Дигиталиномъ называется дѣйствующее начало растенія красной наперстянки. Приготовляется изъ дико растущаго растенія и представляетъ собою смѣсь глюкозидовъ. Въ продажѣ различаютъ нѣмецкій и французскій дигиталинъ. Первый содержитъ дигиталинъ, дигиталеинъ и дигитонинъ, а французскій дигитоксинъ и дигиталинъ. Изъ названныхъ началъ самымъ ядовитымъ является дигитоксинъ. Нѣмецкій дигиталинъ представляетъ собою аморфную желтоватую массу, французскій шелковистые игольчатые не плавящіеся кристаллики. Продажный нѣмецкій дигиталинъ горькаго вкуса, легко растворимъ въ водѣ, — причемъ водный растворъ при взбалтываніи пѣнится, — этиловомъ и амиловомъ спиртѣ, трудно въ эфирѣ и хлороформѣ. Французскій дигиталинъ легко растворимъ въ хлороформѣ, спиртѣ и уксусной кислотѣ, трудно растворимъ въ эфирѣ, нерастворимъ въ бензолѣ и почти нерастворимъ въ водѣ. Изъ водныхъ растворовъ фосфорномолибденовая кислота осаждаетъ дигиталинъ въ видѣ желтаго соединенія. Смѣсь при нагрѣваніи окрашивается въ ярко-зеленый цвѣтъ; по прибавленіи къ этой смѣси аммiака зеленое окрашиваніе переходитъ въ голубое, но это окрашиваніе не характерно для дигиталина.

Дигиталинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и прибавляютъ незначительное количество бромной воды; растворъ окрашивается въ красновато-фіолетовый цвѣтъ.

Отъ прибавленія воды это окрашиваніе переходитъ въ зеленое.

Для той же реакціи вмѣсто бромной воды Драгендорфъ совѣтуетъ брать растворъ брома въ 20°/₀ растворѣ ѣдкаго кали.

Крѣпкая соляная кислота растворяетъ дигиталинъ съ желтозеленымъ окрашиваніемъ, при стояніи цвѣтъ переходитъ въ темнозеленый.

Дигиталинъ смѣшиваютъ съ водою и незначительнымъ количествомъ желчи; къ этой смѣси прибавляютъ крѣпкой сѣрной кислоты. При нагрѣваніи отъ 60°—80° C смѣсь окрашивается въ красный цвѣтъ. Тоже не характерная реакція, такъ какъ глюкоза и другія вещества даютъ подобное окрашиваніе.

По Лафону, дигиталинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, разбавленной виннымъ спиртомъ (1 объемъ кислоты, 1 объемъ 96°/₀ спирта), нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ желтый цвѣтъ. Если къ такому раствору прибавить каплю раствора полуторахлористаго желѣза, онъ окрасится въ синезеленый цвѣтъ.

Несмотря на приведенныя и на рекомендуемыя для дигиталина, дигитонина, дигиталеина и дигитоксина различительныя реакціи Киліани и Келлеромъ нужно сказать, что открытіе дигиталиновъ при отравленіяхъ почти невозможно; невозможно потому, что нѣкоторыя бѣлковыя вещества даютъ такія же реакціи, какъ и дигиталинъ — реакція Адамкевича. — Ogier описываетъ извлекаемый изъ кислой жидкости птомаинъ, дающій окрашиваніе какъ дигиталинъ съ окисными соединеніями желѣза. Далѣе, многіе продажные сорта дигиталина не даютъ вообще цвѣтовыхъ реакцій, наконецъ при гніеніи они до того измѣняются, что открыть ихъ нельзя ни реактивами, ни физіологическимъ путемъ.

Несостоятельность всѣхъ цвѣтовыхъ реакціи на дигиталинъ ничѣмъ не доказывается лучше, какъ опытами C. Binz'а[1]), хотя онъ эти реакціи одобряетъ. По его наблюденіямъ свыше ста самыхъ разнообразныхъ веществъ даютъ такія же или очень подобныя реакціи, какъ дигиталинъ.

Наконецъ Бейтеръ[2]) показалъ, что изъ настоекъ хинныхъ корокъ извлекаются вещества, дающія реакціи дигиталина. Какъ онъ предполагаетъ, реакціи зависятъ отъ хиннодубильной кислоты.

1) C. Binz Arch. internat. de Pharmakodyn. et Therapie **12**, 337—344. 1903.
2) Beitter. Archiv d. Pharmacie **235**, 137. 1897.

Пикротоксинъ $C_{30}H_{34}O_{13}$.

Пикротоксинъ находится въ количествахъ до 5% въ плодахъ кукольвана; онъ весьма ядовитъ, очень горькій и нейтральной реакціи. По своимъ химическимъ реакціямъ пикротоксинъ слабая кислота, кристаллизуется въ безцвѣтныя иглы или столбики, съ точкой плавленія 199°—200°. Въ горячемъ и холодномъ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ и хлороформѣ пикротоксинъ легко растворяется, но трудно растворимъ въ эфирѣ и холодной, легче въ горячей водѣ; въ бензолѣ и петролейномъ эфирѣ не растворяется. Въ амміакѣ, ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ пикротоксинъ растворяется безъ окрашиванія раствора; кислотами онъ снова выдѣляется изъ этихъ растворовъ.

Общіе реактивы, какъ хлористая платина, хлористое золото, сулема, желѣзосинеродистый калій, пикриновая и фосфорновольфрамовая кислоты и таннинъ, не осаждаютъ пикротоксинъ изъ растворовъ.

Изъ кислыхъ растворовъ пикротоксинъ извлекается эфиромъ, хлороформомъ или амиловымъ спиртомъ.

Холодная крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ пикротоксинъ, окрашивая жидкость въ желтый цвѣтъ. Отъ прибавленія раствора двухромокислаго калія получается фіолетовое окрашиваніе, переходящее въ зеленое, которое отъ избытка сѣрной кислоты переходитъ въ бурое.

Пикротоксинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и прибавляютъ спиртной растворъ анисоваго альдегида, получается фіолетовое окрашиваніе.

При нагрѣваніи щелочного раствора пикротоксина съ фелинговой жидкостью выдѣляется красная закись мѣди.

Для открытія пикротоксина въ пивѣ поступаютъ такъ: къ пиву прибавляютъ амміаку до щелочной реакціи; къ жидкости, отфильтровавши осадокъ, прибавляютъ растворъ уксуснокислаго свинца; при этомъ осаждается декстринъ, сахаръ и проч., пикротоксинъ же остается въ растворѣ. Осадокъ отфильтровывается; избытокъ свинца въ полученномъ фильтратѣ осаждается сѣрнистымъ водородомъ и отдѣляется фильтрованіемъ. Наконецъ, этотъ фильтратъ вы-

паривается до густоты сиропа и извлекается эфиромъ или амиловымъ спиртомъ. Съ полученнымъ осадкомъ, послѣ выпариванія растворителя, продѣлываютъ частныя реакціи.

Кантаридинъ $C_{10} H_{12} O_4$.

Кантаридинъ представляетъ собою сильнодѣйствующее начало шпанскихъ мушекъ и обладаетъ характеромъ ангидрида кислоты. Кантаридинъ кристаллизуется въ блестящихъ ромбическихъ чешуйкахъ, плавящихся при 214°; при быстромъ нагрѣваніи онъ возгоняется въ видѣ тонкихъ иголочекъ. Въ водѣ кантаридинъ почти нерастворимъ, въ спиртѣ мало; лучше растворяется въ эфирѣ и бензолѣ, легко въ хлороформѣ, ацетонѣ, въ уксусномъ эфирѣ, въ жирныхъ и эфирныхъ маслахъ. Въ щелочахъ кантаридинъ растворяется образуя соли, изъ которыхъ онъ безъ измѣненія выдѣляется кислотами. Онъ весьма постояненъ и медленно разлагается при гніеніи.

Изъ щелочныхъ растворовъ кантаридинъ, если растворы не слишкомъ разбавлены, осаждается въ видѣ бѣлыхъ осадковъ при дѣйствіи хлористаго кальція, хлористаго барія, азотнокислаго серебра и сулемы. Осадокъ отъ сѣрнокислой мѣди окрашенъ въ сѣрый цвѣтъ.

Для кантаридина не имѣется характерныхъ цвѣтныхъ реакцій. Для его опредѣленія пользуются физіологическимъ свойствомъ образовывать на тѣлѣ пузыри. Остатокъ, полученный послѣ испаренія эфира, растворяютъ въ прованскомъ маслѣ и пропитываютъ имъ холстъ, который прикладываютъ къ тѣлу. Въ присутствіи кантаридина кожа краснѣетъ, затѣмъ получаются нарывы. Даже 0,00014 гр. производятъ такое дѣйствіе.

Для открытія кантаридина рекомендуются слѣдующія отступленія: испытуемое вещество (внутренности) измельчаются по возможности мельче, прибавляютъ раствора ѣдкаго кали (1 : 12) до щелочной реакціи и нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ до полученія равномѣрной жидкости, разбавляютъ водою, фильтруютъ и извлекаютъ хлороформомъ. Отдѣливъ хлороформъ, который содержитъ загрязненія, прибавляютъ сѣрную кислоту до кислой реакціи и четверной объемъ 95° спирта и кипятятъ на водяной банѣ. Отфильтровавъ отъ осадка спиртъ испаряютъ, и оставшаяся водная

жидкость извлекается хлороформомъ. въ который переходитъ теперь кантаридинъ.

Мочу въ судебнохимическихъ случаяхъ, подкисливъ сѣрной кислотой, извлекаютъ прямо хлороформомъ.

Въ желудкѣ и кишечникѣ нужно при отравленiяхъ кантаридиномъ искать крылья и обломки крыльевъ шпанскихъ мушекъ.

Куры безъ особо замѣтнаго для себя вреда переносятъ большiя количества шпанскихъ мушекъ.

Колоцинтинъ $C_{56} H_{48} O_{2}$.

Этотъ глюкозидъ получается изъ плодовъ горькой тыквы и представляетъ собою желтую аморфную массу, почти нерастворимую въ эфирѣ, но растворимую легко въ водѣ, спиртѣ и хлороформѣ. Отъ дѣйствiя кислотъ, а также отъ нагрѣванiя онъ распадается на колоцинтеинъ $C_{44} H_{64} O_{13}$ и глюкозу.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ съ образованiемъ желтаго окрашиванiя, переходящаго въ красное.

Реактивъ Фрэде даетъ красное окрашиванiе, а реактивъ Манделина красное, переходящее въ синее.

Колоцинтеинъ въ водѣ трудно растворяется; даетъ тѣ же реакцiи, какъ и колоцинтинъ.

Соланинъ $C_{42} H_{73} NO_{15}$.

Глюкоалкалоидъ изъ отростковъ картофеля. Бѣлые кристаллы, расщепляющiеся при нагрѣванiи на соланидинъ и глюкозу.

Съ iодной водою соланинъ даетъ темнобурое окрашиванiе. Соланинъ послѣ растворенiя въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается отъ двухромокислаго калiя въ синiй цвѣтъ, переходящiй въ зеленый. При выпариванiи съ крѣпкой фосфорной кислотой получается красное окрашиванiе.

Послѣ нагрѣванiя соланина съ селенистой и сѣрной кислотою получается при стоянiи красное окрашиванiе, которое послѣ разбавленiя смѣсью спирта и сѣрной кислоты переходитъ въ розовое (9 куб. 95 % спирта, 6 куб. ц. сѣрной кислоты).

Кольхицинъ $C_{22} H_{25} NO_6$.

Кольхицинъ, алкалоидъ безвременника, горькаго вкуса, легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, трудно въ эфирѣ, вращаетъ плоскость поляризацiи влѣво и плавится не разлагаясь, при 145° С. Спиртъ, амиловый спиртъ, хлороформъ и бензолъ легко растворяютъ кольхицинъ. Въ петролейномъ эфирѣ кольхицинъ не растворяется. При гнiенiи трудно разлагается.

Изъ воднаго раствора, подкисленнаго винной кислотой, извлекается кольхицинъ эфиромъ или лучше хлороформомъ. Послѣ испаренiя растворителей, хлороформа или эфира, кольхицинъ покрываетъ чашечку въ видѣ желтаго лака. Кольхицинъ иногда упорно удерживаетъ хлороформъ, удалять его можно повторнымъ испаренiемъ съ водою.

Водный растворъ кольхицина окрашенъ въ желтый цвѣтъ; интенсивность окрашиванiя зависитъ, конечно, отъ количества раствореннаго алкалоида.

Въ водномъ растворѣ кольхицина растворъ iода въ iодистомъ калiи, растворъ iодистаго кадмiя и iодистаго висмута, растворъ таннина и растворъ хлористаго золота производятъ осадки. Сулема производитъ въ растворахъ кольхицина помутнѣнiе, а отъ прибавленiя соляной кислоты получается лимонно-желтый осадокъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ кольхицинъ, окрашиваясь при этомъ въ ярко-желтый цвѣтъ. Если прибавить къ этому раствору каплю азотной кислоты, то онъ даетъ сине-фiолетовое окрашиванiе, переходящее въ желтое.

Растворъ кольхицина въ крѣпкой азотной кислотѣ окрашивается въ синефiолетовый цвѣтъ, который скоро измѣняется въ бурожелтый. Разбавленный водою, растворъ окрашивается ѣдкимъ натромъ въ кирпичный цвѣтъ.

При кипяченiи кольхицина съ полуторахлористымъ желѣзомъ и крѣпкой соляной кислотой жидкость окрашивается въ темно-желтый цвѣтъ. Хлороформъ, при взбалтыванiи съ этимъ растворомъ, окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ.

Конiинъ $C_8H_{17}N$.

Конiинъ представляетъ собою безцвѣтную маслянистую жидкость, съ противнымъ мышинымъ запахомъ и отвратительнымъ вкусомъ, кипитъ при 168°—169°. При обыкновенной температурѣ конiинъ испаряется и, окрашиваясь въ бурый цвѣтъ, густѣетъ. Въ водѣ конiинъ растворяется труднѣе, чѣмъ никотинъ. Водный растворъ конiина выдѣляетъ металлы изъ ихъ растворовъ въ видѣ гидратовъ.

Водный растворъ конiина свертываетъ бѣлокъ. Насыщенный водный растворъ конiина при нагрѣванiи мутнѣетъ вслѣдствiе выдѣленiя конiина, такъ какъ послѣднiй труднѣе растворяется въ теплой водѣ, чѣмъ въ холодной.

Водный растворъ конiина мутнѣетъ отъ хлорной воды. Въ спиртѣ, эфирѣ, ацетонѣ, петролейномъ эфирѣ онъ растворяется легко, труднѣе въ хлороформѣ. Спиртной растворъ конiина не окрашивается спиртнымъ растворомъ фенолфталеина въ красный цвѣтъ.

Изъ общихъ реактивовъ фосфорно-молибденовая кислота даетъ желтый аморфный осадокъ, реактивъ Майера бѣловатый, а растворъ iодистаго калiя съ iодистымъ кадмiемъ оранжевый осадокъ.

При осторожномъ выпариванiи конiина съ крѣпкой соляной кислотой получается солянокислый конiинъ; подъ микроскопомъ замѣчаются игольчатые или столбчатые кристаллики, образующiе звѣздочки. Кристаллики преломляютъ свѣтъ. Лучше всего даютъ остатку въ часовомъ стеклышкѣ испаряться съ парою капель соляной кислоты въ эксикаторѣ надъ известью.

По Беренсу самымъ лучшимъ реактивомъ на конiинъ является тетрахлорхинонъ. Къ алкалоиду прибавляютъ послѣ испаренiя растворителя кристалликъ тетрахлорхинона, жидкость окрашивается немедленно въ зеленый цвѣтъ, и чрезъ нѣсколько секундъ выдѣляются зеленые кристаллики двойного соединенiя (рис. 10) съ сильнымъ дихроизмомъ.

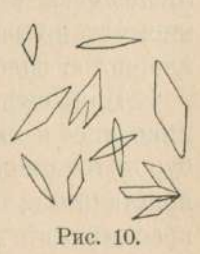


Рис. 10.

Никотинъ и пиридинъ даютъ съ тетрахлорхинономъ желтое окрашиванiе и не образуютъ кристалловъ.

Никотинъ $C_{10} H_{14} N_2$.

Никотинъ представляетъ собою маслянистую безцвѣтную жидкость, скоро бурѣющую на воздухѣ вслѣдствіе окисленія. Никотинъ обладаетъ жгучимъ вкусомъ и сильнымъ противнымъ запахомъ, напоминающимъ немного запахъ коніина.

Въ струѣ водорода никотинъ перегоняется при 247° безъ разложенія, хотя испаряется и при обыкновенной температурѣ; съ водянымъ паромъ и съ парами амиловаго спирта онъ легко улетучивается. Никотинъ, присоединяя воду, образуетъ гидратъ, застывающій въ охладительной смѣси. Онъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, по удѣльному вѣсу онъ тяжелѣе воды.

Въ спиртѣ, эфирѣ, амиловомъ спиртѣ, ацетонѣ, хлороформѣ, петролейномъ эфирѣ и бензолѣ никотинъ растворяется легко. Водный и спиртной растворъ никотина окрашиваютъ куркумовую бумажку въ бурый цвѣтъ, но не окрашиваются отъ спиртного раствора фенолфталеина въ красный.

Водный растворъ никотина не мутнѣетъ отъ хлорной воды. Благодаря своему сильному основному характеру, никотинъ разлагаетъ соли металловъ.

Изъ щелочного воднаго раствора никотинъ извлекается эфиромъ, петролейнымъ эфиромъ, бензоломъ или хлороформомъ.

Эфирной жидкости, содержащей никотинъ, даютъ или произвольно испаряться, или испаряютъ на слабо нагрѣтой водяной банѣ.

Изъ общихъ реактивовъ никотинъ осаждаютъ фосфорнолибденовая кислота, реактивъ Майера, растворъ іодистаго висмута въ растворѣ іодистаго калія, хлористая платина и хлористое золото.

При смѣшеніи равныхъ объемовъ эфирнаго раствора никотина и эфирнаго раствора іода выдѣляется сначала буроватое смолистое масло, въ которомъ медленно образуются кристаллики, причемъ эфирная жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ. Эти игольчатые кристаллики прозрачны, но при преломляющемъ свѣтѣ они иризируютъ темносинимъ [1])

---

1) Кристаллы Руссина.

цвѣтомъ. Для этой реакціи требуется довольно большое количество никотина, но она характерна для этого алкалоида.

Съ перекисью водорода никотинъ даетъ кристаллическій оксиникотинъ.

Никотинъ съ соляной кислотой даетъ желтоватокрасный растворъ хлористоводороднаго никотина; при осторожномъ выпариваніи остается желтая аморфная масса, въ которой при стояніи замѣчаются микроскопическіе квадратные или крестообразные кристаллики. Чистый никотинъ не даетъ окрашиванія въ красный цвѣтъ съ соляной кислотой, азотной кислотой или формальдегидомъ и азотной кислотой. Это окрашиваніе получается только послѣ осмоленія никотина на воздухѣ.

При нагрѣваніи никотина[1]) съ эпихлоргидриномъ получается красный растворъ.

Пилокарпинъ $C_{11} H_{16} N_2 O_2$.

Пилокарпинъ, алкалоидъ яборанды, представляетъ собою гигроскопическіе кристаллики, мало растворимые въ водѣ, легко въ эфирѣ, спиртѣ и хлороформѣ, трудно въ бензолѣ. Съ кислотами пилокарпинъ даетъ соли.

Изъ щелочного воднаго раствора пилокарпинъ извлекается эфиромъ.

Фосфорновольфромовая, фосфорномолибденовая кислота даетъ даже въ весьма слабомъ растворѣ пилокарпина замѣтные осадки; растворъ іода образуетъ бурый, а реактивъ Майера бѣлый осадокъ; растворъ іодистаго калія съ іодистымъ висмутомъ даетъ красные осадки. Пикриновая кислота даетъ съ пилокарпиномъ кристаллическій осадокъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ пилокарпинъ и его соли безъ окрашиванія. Если же къ такому раствору прибавлять двухромокислаго калія, то получается бурое окрашиваніе, переходящее въ зеленое. Интенсивность окрашиванія увеличивается при нагрѣваніи.

1) Melzer. Zeitschrift f. analyt. Chem. 37, 345—358. 1898.

Для пилокарпина характерно соединенiе его съ iодистой платиной. Для этой цѣли остатокъ пилокарпина на часовомъ стеклышкѣ испаряютъ съ капелькой разбавленной соляной кислоты для полученiя солянокислаго соединенiя и прибавляютъ разбавленный растворъ iодистаго натрiя съ хлористой платиной и разсматриваютъ подъ микроскопомъ. Сначала появляются жирныя капельки, скоро кристаллизующiяся (рис. 11).

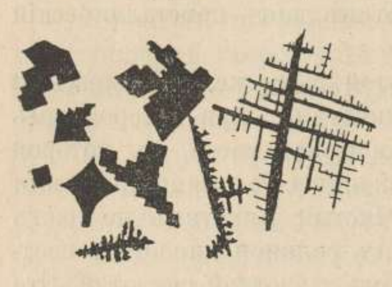


Рис. 11.

При разсматриванiи подъ микроскопомъ при различномъ паденiи свѣта кристаллики окрашены въ карминокрасный или зеленый цвѣтъ. Чтобы получить хорошiе кристаллы, нужно прибавить излишекъ реактива.

Реактивъ приготовляется смѣшенiемъ растворовъ iодистаго натрiя и хлористой платины.

Атропинъ $C_{17}H_{23}NO_3$.

Атропинъ кристаллизуется въ видѣ иголочекъ или столбиковъ, имѣетъ непрiятный горькiй вкусъ, плавится при 115°, при 140° возгоняется; съ водянымъ паромъ улетучивается. Чистый атропинъ трудно растворимъ въ холодной водѣ, легче въ горячей, легко въ спиртѣ, хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ и растворѣ хлоралъ-гидрата, труднѣе въ эфирѣ и бензолѣ, въ незначительномъ количествѣ въ петролейномъ эфирѣ.

Изъ щелочного раствора атропинъ легко извлекается эфиромъ и бензоломъ; послѣ выпариванiя растворителя получается кристаллическiй остатокъ.

Атропинъ обладаетъ сильными основными свойствами, окрашиваетъ растворъ фенолъ-фталеина въ красный цвѣтъ и выдѣляетъ при нагрѣванiи изъ спиртного раствора сулемы окись ртути. Съ кислотами атропинъ даетъ кристаллическiя легко растворимыя въ водѣ соли. Изъ водныхъ растворовъ этихъ солей ѣдкiя щелочи, углекислыя соли и

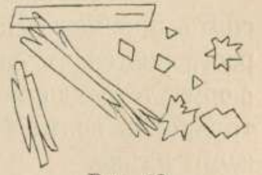
амміакъ осаждаютъ атропинъ, растворяющійся въ избыткѣ амміака; углекислый аммоній совсѣмъ не осаждаетъ его. Атропинъ осаждается изъ своихъ водныхъ растворовъ также хлористой платиной, хлористое золото осаждаетъ его въ видѣ медленно кристаллизующагося двойного соединенія, т. п. 135°—137°, пикриновая кислота въ видѣ листочковъ; растворъ іода въ іодистомъ каліи и фосфорномолибденовая кислота осаждаютъ атропинъ изъ очень разбавленныхъ растворовъ.

Атропинъ растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ безцвѣтно, но при нагрѣваніи этотъ растворъ бурѣетъ, а отъ прибавленія нѣсколькихъ капель воды выдѣляется запахъ цвѣтовъ; такой запахъ получается еще съ большей интенсивностью, если атропинъ нагрѣть съ сѣрной кислотой при 150° и прибавить туда кристалликъ двухромокислаго калія [1]).

При выпариваніи атропина на водяной банѣ съ крѣпкой азотной кислотой получается желтый остатокъ [2]), который отъ спиртного раствора ѣдкаго кали окрашивается въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ, переходящій скоро въ красный. Эта реакція (Витали) весьма характерна; она получается даже въ присутствіи $^{1}/_{1000}$ мгр. атропина.

Хорошую микрокристаллическую реакцію даетъ атропинъ съ іодомъ.

Большіе кристаллы получаются послѣ прибавленія къ предполагаемому алкалоиду капельки раствора іодистаго калія и перекиси водорода.


Рис. 12.

Кристаллы обладаютъ сильнымъ дихроизмомъ и поляризаціей (рис. 12).

1) Кунцъ-Краузе (l. c.) предполагаетъ, что запахъ зависитъ отъ бензойной кислоты, образующейся при расщепленіи атроповой, т. е. α фенолъ-акриловой кислоты.

Кондаковъ же (l. c.) высказываетъ иное соображеніе, а именно: что при нагрѣваніи атропина образуется стиролъ или полимеръ его, который окисляется въ бензойный альдегидъ или бензофенонъ.

2) Реакція протекаетъ по всей вѣроятности такъ: изъ атропина отъ дѣйствія азотной кислоты образуется апоатропинъ, а послѣдній даетъ потомъ фіолетовое окрашиваніе съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Опыты, сдѣланные нами (l. c.), указываютъ на то, что при этой реакціи играетъ роль троповая и атроповая кислота.

Кромѣ химическихъ реакцій можно воспользоваться физіологическимъ дѣйствіемъ, т. е. расширеніемъ зрачка отъ капли воднаго раствора атропина. Опытъ дѣлается надъ кошкой: капля полученнаго раствора атропина вводится въ глазъ, отчего зрачокъ расширяется[1]).

Изомерные алкалоиды — гіосціаминъ и гіосцинъ даютъ весьма сходныя реакціи съ атропиномъ, различаются они другъ отъ друга только по точкѣ плавленія двойныхъ соединеній съ хлористымъ золотомъ и кристаллической формой этихъ соединеній; соединеніе гіосціамина плавится при 159° и кристаллизуется въ видѣ листочковъ, соединеніе гіосцина имѣетъ точку плавленія 198° и кристаллизуется въ призмахъ.

Гоматропинъ, синтезированный изъ тропина и миндальной кислоты, плавится при 93°—96° и даетъ только слабую витальеву реакцію.

Кокаинъ $C_{17}H_{21}NO_4$.

Кокаинъ кристаллизуется въ большихъ моноклиническихъ призмахъ; кристаллы плавятся при 98°; кокаинъ легко растворяется въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, тетрахлорметанѣ, крѣпкомъ растворѣ хлоралъ-гидрата, трудно въ водѣ; растворы его вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво.

При судебнохимическомъ изслѣдованіи кокаинъ получается извлеченіемъ щелочныхъ растворовъ этиловымъ эфиромъ или хлороформомъ. Со всѣми общими реактивами кокаинъ даетъ осадки.

Пикриновая кислота даетъ довольно характерный осадокъ пикратъ-кокаина; поступаютъ такъ, что въ маленькомъ дѣлительномъ цилиндрѣ взбалтываютъ растворъ кокаина въ эфирѣ съ эфирнымъ растворомъ пикриновой кислоты, пикратъ кокаина сначала выдѣляется въ видѣ маслянистыхъ капель, скоро кристаллизующихся въ перистыя звѣздочки.

1) Если отравленіе произошло отъ плодовъ красавки, то изъ кислой жидкости въ эфиръ переходитъ красящее вещество плода, обладающее переливомъ цвѣта.

Хлористое золото и хлористая платина даютъ кристаллическіе осадки.

Въ растворѣ кокаина, подкисленномъ соляной кислотой, 5% растворъ хромовой кислоты даетъ осадокъ въ видѣ желтыхъ кристалликовъ.

Если къ крѣпкому раствору кокаина прибавить 0,3% раствора марганцевокислаго калія, то получается свѣтлофіолетовый осадокъ, иногда въ видѣ кристалликовъ; но это вещество весьма непостоянно, скоро разлагается, выдѣляя перекись марганца. Послѣ разбавленія водою растворъ кокаина, нагрѣтый съ крѣпкой сѣрной кислотой, выдѣляетъ кристаллическую бензойную кислоту.

Кокаинъ послѣ растворенія въ хлорной водѣ даетъ съ 5% растворомъ хлористаго палладія красный осадокъ.

При растираніи кокаина съ каломелемъ и при прибавленіи воды получается черная смѣсь отъ возстановленія каломеля. Ту же самую реакцію даетъ и пилокарпинъ.

При судебно-химической экспертизѣ главное вниманіе нужно обращать на кристаллическія формы пикрата кокаина, двойного соединенія хлористаго золота, хлорной платины и хромовокислой соли. Сравнивая кристаллическія формы предполагаемаго кокаина съ полученными изъ чистаго кокаина, можно притти къ правильному выводу. Реакціи съ каломелемъ, хлористымъ оловомъ, хлористымъ палладіемъ и марганцевокислымъ каліемъ мало надежны. Кокаинъ при гніеніи разлагается съ образованіемъ экгонина, а послѣдній открыть пока невозможно. Кокаинъ легко разлагается нагрѣваніемъ съ водою на водяной банѣ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, ускоряется это разложеніе щелочами и кислотами какъ органическими, такъ и неорганическими.

Для полученія пригодныхъ микрокристалловъ кокаина онъ испаряется съ капелькой соляной кислоты, чашечку



Рис. 13.

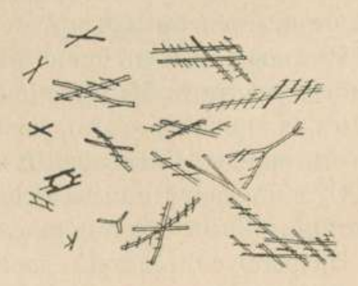


Рис. 14.

ставятъ подъ микроскопъ и приливаютъ изъ тонкой пипетки капельку раствора углекислаго натра, отъ котораго появляется зернистый осадокъ, кристаллизующійся въ призмы (рис. 13).

Послѣ прибавленія къ хлористоводородному кокаину капельки воды и раствора хлорнаго золота образуются желтые сплетенные дендриты (рис. 14).

Пикратъ кокаина состоитъ изъ длинныхъ иголочекъ, сладывающихся въ метелки.

Сначала обыкновенно при смѣшеніи эфирнаго раствора кокаина и эфирнаго раствора пикриновой кислоты (стр. 126) получаются жирныя желтыя капли, быстро кристаллизующіяся.

Стрихнинъ $C_{12} H_{22} N_2 O_2$.

Стрихнинъ кристаллизуется изъ хлороформа, бензола или амиловаго спирта въ видѣ бѣлыхъ блестящихъ ромбическихъ столбиковъ. Въ водѣ, въ безводномъ эфирѣ и спиртѣ стрихнинъ почти нерастворимъ. Соли стрихнина растворимы въ подкисленной водѣ и спиртѣ, бензолѣ, хлороформѣ и амиловомъ спиртѣ. Ѣдкія щелочи выдѣляютъ стрихнинъ въ видѣ кристаллическаго порошка, углекислыя и двууглекислыя соли калія и натрія выдѣляютъ стрихнинъ изъ кислыхъ растворовъ только при нагрѣваніи.

Перекись водорода или марганцевокислый калій въ кислой средѣ разлагаютъ стрихнинъ, образуя одноосновную стрихниновую кислоту. Стрихнинъ весьма стойкій алкалоидъ, онъ, какъ извѣстно, иногда не разлагается въ трупахъ даже въ продолженіе 1—3 лѣтъ, самое большое количество стрихнина отлагается въ печени.

Растворъ іода въ іодистомъ каліи, пикриновая кислота, таннинъ, реактивъ Майера, іодистый висмутъ съ іодистымъ каліемъ, хлористое золото, хлористая платина даютъ осадки даже въ сильно разбавленныхъ растворахъ солей стрихнина.

Сулема даетъ въ разбавленномъ растворѣ сѣрнокислаго стрихнина бѣлый кристаллическій осадокъ.

Нитропрусидъ-натрій даетъ свѣтлобурый кристаллическій, а красная кровяная соль зеленоватый кристаллическій

осадокъ. Растворъ двухромокислаго калія даетъ желтые игольчатые кристаллики хромокислаго стрихнина.

Стрихнинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (5 ч. H_2SO_4 и 1 ч. H_2O) и прибавляютъ кристалликъ двухромокислаго калія: при наклоненіи чашечки или часового стеклышка въ жидкости образуются синефіолетовыя полоски. Это окрашиваніе переходитъ въ красное, а потомъ исчезаетъ. Такую же реакцію можно получить и съ другими окислителями, какъ напр., съ марганцевокислымъ каліемъ, красной кровяной солью и перекисью свинца. Реакція производится еще лучше такъ, что въ чашечкѣ стрихнинъ растворяютъ въ трехъ капляхъ уксусной кислоты, прибавляютъ двѣ, три капли 2% раствора двухромокислаго калія и выпариваютъ на водяной банѣ до суха, а потомъ прибавляютъ каплю крѣпкой сѣрной кислоты, отъ которой получается тогда фіолетовое окрашиваніе.

Растворъ стрихнина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается закись-окисью церія въ интенсивный синій цвѣтъ, который медленно переходитъ въ фіолетовый и, наконецъ, въ довольно постоянный вишневокрасный.

Ванадіевосѣрная кислота растворяетъ стрихнинъ съ голубымъ окрашиваніемъ жидкости, переходящимъ въ фіолетовое и красное; если затѣмъ прибавить воды, то получается розовое окрашиваніе, сохраняющееся довольно продолжительное время.

Крѣпкая азотная кислота, растворяя стрихнинъ, даетъ желтоватое окрашиваніе, которое при стояніи тѣмнѣетъ. Стрихнинъ даетъ также реакцію Витали.

При отравленіи чилибухой слѣдуетъ обращать вниманіе на микроскопическіе буросѣроватые, шелковистые волоски этого плода. Волоски въ такихъ случаяхъ находятся въ рвотныхъ массахъ и содержимомъ желудка, они отъ дѣйствія щелочи, раствора ѣдкаго натра или кали, распадаются на метелки, хорошо замѣтныя подъ микроскопомъ.

Тафель[1]) нашелъ, что полученный имъ возстановленіемъ стрихнина тетрагидрострихнинъ и стрихнидинъ не даютъ реакцію съ двухромокислымъ каліемъ и сѣрной кислотою,

1) Annal. d. Chemie u. Pharmac. **301**, 301. 1898.

но даютъ еще физіологическую реакцію, т. е. тетаническія судороги у лягушекъ еще въ 0,2—0,5 миллиграмма. Нетрудно себѣ представить, что во время гніенія можетъ произойти возстановленіе стрихнина, хотя стрихнинъ является весьма стойкимъ въ отношеніи гніенія алкалоидомъ.

Бруцинъ $C_{23} H_{26} N_2 O_4$.

Бруцинъ, смотря по условіямъ, кристаллизуется или въ четырехугольныхъ столбикахъ, или распадающихся на воздухѣ моноклиническихъ табличкахъ, или въ видѣ перышекъ, или, наконецъ, кристаллическихъ листочковъ, похожихъ на борную кислоту. Безводные кристаллы плавятся при 178°. Бруцинъ мало растворимъ въ водѣ, чистомъ эфирѣ и петролейномъ эфирѣ, легче растворимъ въ бензолѣ и въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ и хлороформѣ. Изъ бензола, этиловаго и амиловаго спиртовъ бруцинъ выдѣляется аморфно. Бруцинъ, какъ и стрихнинъ, весьма стойкій алкалоидъ.

Изъ общихъ реактивовъ самыми чувствительными на бруцинъ являются слѣдующіе: таннинъ, растворъ іода въ іодистомъ каліи, реактивъ Майера, хлористое золото, хлористая платина, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, іодистый кадмій съ іодистымъ каліемъ и фосфорно-молибденовая кислота. Красная кровяная соль осаждаетъ изъ раствора бруцина желтые кристаллики.

Щелочи выдѣляютъ алкалоидъ изъ раствора его солей.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ бруцинъ безцвѣтно, но если прибавить кристалликъ селитры, то растворъ окрашивается въ желтокрасный, скоро желтѣющій цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ бруцинъ съ кровавокраснымъ окрашиваніемъ. Окрашиваніе раствора скоро переходитъ въ оранжевый и, наконецъ, въ желтый цвѣтъ. Если къ желтой жидкости прибавить нѣсколько капель воды и растворъ двухлористаго олова или безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія, то она окрашивается въ краснофіолетовый цвѣтъ.

Растворъ азотнокислой закиси ртути, содержащей мало свободной кислоты, растворяетъ бруцинъ безъ окрашиванія

жидкости, которая при нагрѣванiи въ чашечкѣ на водяной банѣ по краямъ окрашивается въ красный цвѣтъ; по выпариванiи образуется красный остатокъ.

Растворъ двухромокислаго калiя съ растворомъ бруцина въ слабой сѣрной кислотѣ даетъ малиновокрасную окраску, которая при нагрѣванiи переходитъ сначала въ оранжевую и, наконецъ, бурооранжевую. Изъ крѣпкихъ растворовъ бруцина двухромокислый калiй осаждаетъ хромовую соль.

Насыщенная хлорная вода растворяетъ бруцинъ и, смотря по количеству, окрашивается въ розовый или кровянокрасный цвѣтъ. Отъ амміака окрашиванiе переходитъ въ желтый или желтобурый цвѣтъ.

Открытiе стрихнина и бруцина[1]).

Остатокъ на часовомъ стеклышкѣ растворяютъ въ каплѣ азотной кислоты; когда растворъ сдѣлался желтымъ, выпариваютъ послѣ прибавленiя нѣсколькихъ капель воды до суха и испытываютъ двухромокислымъ калiемъ и сѣрной кислотой на стрихнинъ.

Для отдѣленiя стрихнина отъ бруцина пользуются чистымъ безводнымъ спиртомъ, въ которомъ бруцинъ растворяется, а стрихнинъ остается нерастворенным.

Изъ растворовъ стрихнина и бруцина въ эфирѣ или бензолѣ сначала выдѣляется кристаллическiй стрихнинъ, и потомъ уже аморфный бруцинъ.

Для болѣе точнаго отдѣленiя стрихнина и бруцина прибавляютъ къ уксуснокислому раствору стрихнина и бруцина двухромокислый калiй, причемъ хромокислый стрихнинъ осаждается, а хромокислый бруцинъ остается въ растворѣ.

Въ такихъ же условiяхъ эти алкалоиды можно раздѣлить красной кровяной солью.

Далѣе, раздѣляютъ смѣсь стрихнина и бруцина марганцевокислымъ калiемъ[2]). Для этого смѣсь алкалоидовъ

1) Подробности Alexis Blancher. Séparation quantitative de la Brucine et de la Strychnine. These. Paris 1903.

2) G. Sander. Beitr. z. Kentnis d. Strychnosdrogen. Diss. Strassburg 1896.

растворяютъ въ достаточномъ количествѣ 10% нагрѣтой сѣрной кислоты. Стаканчикъ для охлажденія ставятъ въ холодную воду и послѣ охлажденія прибавляютъ по каплямъ раствора марганцевокислаго калія (2 ч. марганцевокислаго калія, 100 ч. 10% раствора сѣрной кислоты) до появленія слабаго фіолетоваго окрашиванія. Потомъ прибавляютъ амміаку до ясно щелочной реакціи и извлекаютъ взбалтываніемъ въ продолженіи 10 минутъ смѣсью эфира съ хлороформомъ (30:20). Прозрачный эфирохлороформенный растворъ фильтруютъ и выпариваютъ. Остатокъ, состоящій почти нацѣло изъ стрихнина, изслѣдуютъ.

Наконецъ, можно бруцинъ разложить выпариваніемъ на водяной банѣ съ азотной кислотой, остатокъ растворить въ водѣ, прибавить щелочь и стрихнинъ извлечь эфиромъ.

Хининъ $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Безводный хининъ плавится при 172°, а водный при 57°. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, имѣетъ щелочную реакцію и горькій вкусъ. Хининъ трудно растворимъ въ водѣ, легко въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ. Изъ всѣхъ растворовъ хининъ выдѣляется аморфно, а изъ петролейнаго эфира кристаллически. Ѣдкія щелочи выдѣляютъ изъ водныхъ растворовъ солей бѣлый аморфный порошокъ хинина, нерастворимый въ избыткѣ щелочи.

Общіе реактивы съ хининомъ не даютъ характерныхъ осадковъ. Вода, подкисленная сѣрной, азотной или уксусной кислотами, растворяя хининъ, образуетъ флуоресцирующую жидкость. Таннинъ даетъ въ растворѣ солей осадокъ, который при нагрѣваніи свертывается въ комки.

Кристаллическіе осадки получаются съ роданистымъ каліемъ и двухромокислымъ каліемъ.

Изъ нейтральныхъ растворовъ солей хинина сегнетовая соль осаждаетъ слагающіяся въ видѣ звѣзды иголочки двойного соединенія.

При прибавленіи къ спиртному, подкисленному сѣрной кислотой раствору хинина спиртового раствора іода полу-

чаютъ кристаллики герапатита, преломляющіе лучи свѣта. Остатокъ хинина на часовомъ стеклышкѣ растворяютъ въ хлорной водѣ и прибавляютъ по каплямъ аммiаку до интенсивнаго окрашиванія; послѣднее по прибавленіи кислотъ переходитъ въ фіолетовое, при дальнѣйшемъ прибавленіи въ голубое.

Отъ прибавленія аммiака и красной кровяной соли къ раствору хинина въ хлорной водѣ получается кровянокрасное окрашиваніе. Такое же окрашиваніе получается, если къ смѣси хинина и бромной воды прибавить синеродистой ртути и углекислаго кальція.

Цинхонинъ $C_{19}H_{22}N_2O$.

Цинхонинъ кристаллизуется въ прозрачныхъ ромбическихъ призмахъ или бѣлыхъ иглахъ. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Кристаллы цинхонина, почти не разлагаясь, возгоняются при 220°.

Цинхонинъ легко растворяется въ спиртѣ, трудно въ эфирѣ; послѣднимъ свойствомъ пользуются при отдѣленіи цинхонина отъ другихъ хинныхъ алкалоидовъ. Въ водѣ цинхонинъ весьма мало растворяется, а изъ горячаго бензола выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Съ кислотами цинхонинъ образуетъ кристаллическія соли, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ, но нерастворимыя въ эфирѣ.

Изъ воднаго раствора ѣдкія щелочи выдѣляютъ бѣлый порошокъ, нерастворимый въ избыткѣ щелочей. Изъ общихъ реактивовъ на цинхонинъ болѣе чувствительны: фосфорномолибденовая кислота, реактивъ Майера и растворъ іода въ іодистомъ каліи. Цинхонинъ не даетъ реакціи съ хлорной водою, аммiакомъ и красной кровяной солью.

Отъ аммiака въ растворѣ цинхонина въ хлорной водѣ получается бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ аммiака. Если къ среднему раствору цинхонина прибавить красной кровяной соли, то получается хлопчатый осадокъ, который при нагрѣваніи растворяется, а при остываніи выдѣлятся въ видѣ микроскопическихъ золотистыхъ чешуекъ или иголочекъ.

Кофеинъ $C_5 H (CH_3)_3 N_4 O_2 + H_2 O$.

Кофеинъ кристаллизуется въ видѣ длинныхъ красивыхъ шелковистыхъ иглъ; иглы возгоняются приблизительно при 180°.

При дѣйствіи хлора кофеинъ распадается на диметилъ-аллоксанъ и монометилъ-мочевину. Кофеинъ уже переходитъ изъ кислаго воднаго раствора въ эфиръ, хлороформъ и бензолъ. Онъ легко растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ.

Растворъ іода въ іодистомъ каліи, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, фосфорновольфрамовая и фосфорномолибденовая кислоты даютъ осадки только въ крѣпкихъ растворахъ кофеина. Осадокъ, который получается отъ танина, растворяется въ избыткѣ этого реактива.

Азотнокислое серебро въ крѣпкихъ растворахъ кофеина даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ, а растворъ сулемы образуетъ при стояніи длинныя иглы, растворимыя въ холодной соляной кислотѣ.

Хлористый палладій образуетъ съ кофеиномъ кристаллическое соединеніе въ видѣ чешуекъ.

Изъ спиртного раствора кофеина спиртной растворъ синеродистой ртути осаждаетъ кристаллическое двойное соединеніе.

Крѣпкая сѣрная и азотная кислоты растворяютъ кофеинъ безцвѣтно.

Послѣ выпариванія кофеина на водяной банѣ съ небольшимъ избыткомъ хлорной воды или азотной кислоты получается краснобурый остатокъ амалиновой кислоты — тетраметилалоксантинъ, который отъ паровъ амміака окрашивается въ пурпурофіолетовый цвѣтъ: стеклышко, на которомъ находится бурый остатокъ, покрываютъ стеклянной пластинкой, смоченной каплею амміака.

Вератринъ $C_{32} H_{49} NO_9$.

Продажный вератринъ представляетъ собою смѣсь двухъ изомерныхъ алкалоидовъ: одного — кристаллическаго цева-

дина, почти нерастворимаго въ водѣ, и другого — аморфнаго вератрина, растворяющагося въ водѣ. Чистый продажный вератринъ — бѣлый порошокъ, вызываетъ сильное чиханіе. Кристаллическая часть плавится при 150°—155°.

Въ водѣ онъ растворяется трудно, легко въ хлороформѣ, тетрахлорметанѣ и спиртѣ, труднѣе въ эфирѣ и бензолѣ. Растворяется въ избыткѣ раствора ѣдкаго натра; соли его, хотя и въ малыхъ количествахъ, извлекаются эфиромъ изъ водныхъ растворовъ.

Реактивъ Майера, растворъ таннина, растворъ іода въ іодистомъ каліи и фосфорномолибденовая кислота осаждаютъ вератринъ.

Крѣпкая сѣрная кислота даетъ растворъ сначала флюоресцирующаго желтаго, а потомъ кровавокраснаго и, наконецъ, карминокраснаго цвѣта; если къ желтому раствору добавить немного бромной воды, то тотчасъ получается пурпурокрасное окрашиваніе. Кровавокрасное окрашиваніе производятъ также реактивъ Эрдмана, реактивъ Марки, реактивъ Фрэде и, при стояніи, реактивъ Манделина.

Послѣ выпариванія вератрина съ крѣпкой азотной кислотой получается желтый остатокъ, который, будучи смоченъ спиртовымъ ѣдкимъ кали, даетъ красное окрашиваніе, переходящее въ красножелтое съ запахомъ коніина.

При нагрѣваніи вератрина съ крѣпкой соляной кислотой получается довольно постоянное вишневокрасное окрашиваніе.

Вератринъ смѣшиваютъ на часовомъ стеклышкѣ съ сахаромъ, приблизительно 1 часть вератрина и 6 частей сахара, — и съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты: смѣсь окрашивается сначала въ желтоватый, а потомъ въ зеленый цвѣтъ, зеленое же окрашиваніе переходитъ въ синее; если къ желтоватой смѣси прибавить немного воды, то эта реакція протекаетъ быстрѣе.

При смѣшеніи вератрина съ крѣпкой сѣрной кислотой, содержащей водный растворъ фурфурола, получается сначала темнозеленое, потомъ синее и, наконецъ, фіолетовое окрашиваніе.

Дельфининъ $C_{22}H_{35}NO_6$.

Продажный дельфининъ представляетъ собою смѣсь еще мало изученныхъ веществъ съ характеромъ основаній. Онъ мало растворимъ въ водѣ, но весьма легко въ эфирѣ, спиртѣ, хлороформѣ и бензолѣ. Дельфининъ изъ слабокислыхъ и нейтральныхъ растворовъ переходитъ въ бензолъ. Эта смѣсь алкалоидовъ не имѣетъ характерныхъ реакцій и оптически недѣятельна; такъ какъ она разлагается легко отъ дѣйствія щелочей, то Отто совѣтуетъ виннокислый растворъ насытить содою. Изъ водныхъ растворовъ дельфининъ легко осаждается сулемой, реактивомъ Майера, фосфорномолибденовой кислотой, растворомъ іода въ іодистомъ каліи.

Крѣпкая сѣрная кислота и реактивъ Фрэде окрашиваютъ дельфининъ въ бурый цвѣтъ. Если къ сѣрнокислому раствору прибавить каплю бромной воды, то темнобурое окрашиваніе переходитъ въ фіолетовое, а потомъ кровавокрасное.

Вопросъ объ открытіи дельфинина при судебнохимическомъ анализѣ нужно считать открытымъ, такъ какъ дельфининъ не даетъ характерныхъ химическихъ реакцій. Физіологическая реакція похожа на реакцію съ курариномъ, а послѣднюю даютъ многіе птомаины.

Физостигминъ $C_{15}H_{21}N_3O_2$.

Физостигминъ трудно растворяется въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ.

Подъ вліяніемъ свѣта его кислые и щелочные растворы окрашиваются въ красный цвѣтъ; осаждается физостигминъ въ слабокислыхъ водныхъ растворахъ растворомъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, растворомъ іода въ іодистомъ каліи, фосфорномолибденовой кислотой и бромной водою, осадокъ отъ послѣдней желтаго цвѣта. При выпариваніи раствора физостигмина съ амміакомъ на водяной банѣ получается синеокрашенный остатокъ, растворимый въ спиртѣ съ такимъ же цвѣтомъ. Послѣ прибавленія крѣпкой уксусной кислоты получается краснофіолетовое флюоресцирующее окрашиваніе.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ физостигминъ съ желтымъ, а при нагрѣваніи съ оранжевымъ окрашиваніемъ.

Реактивъ Фрэде даетъ растворъ зеленаго цвѣта, который постепенно переходитъ въ синій.

Самой характерной реакціею физостигмина служитъ свойство суживать зрачекъ.

Эметинъ $C_{30}H_{40}N_2O_5$.

Продажный эметинъ представляетъ собою свѣтложелтый порошокъ, который выкристаллизовывается изъ спирта при медленномъ испареніи въ видѣ иголочекъ или листочковъ. Эметинъ легко растворяется въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ, труднѣе въ петролейномъ эфирѣ и бензолѣ; вкусъ эметина горьковатый, царапающій.

При судебнохимическомъ изслѣдованіи эметинъ получается по способу Стаса-Отто извлеченіемъ изъ щелочного раствора эфиромъ или хлороформомъ.

Эметинъ осаждается изъ растворовъ растворомъ іода въ іодистомъ каліи, іодистаго висмута въ іодистомъ каліи и пикриновой кислотой. Соляная кислота окрашиваетъ продажный эметинъ въ шоколадный, переходящій въ синій, потомъ зеленый цвѣтъ.

Реактивомъ Фрэде эметинъ окрашивается въ красный, скоро бурѣющій цвѣтъ.

Реактивъ Эрдмана растворяетъ эметинъ съ зеленымъ, скоро желтѣющимъ окрашиваніемъ.

Аконитинъ $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Чистый аконитинъ кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ или гексагональныхъ табличекъ. Спиртной растворъ аконитина вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, а бромистая соль влѣво; аконитинъ очень ядовитъ и расширяетъ зрачекъ.

Продажный аконитинъ, нѣмецкій, французскій и англійскій, представляетъ собою аморфное горькое вещество съ основнымъ характеромъ, растворимое въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ,

хлороформѣ и бензолѣ; водный растворъ возстановляетъ фелинговую жидкость и амміачный растворъ окиси серебра.

Всѣ три препарата осаждаются общими реактивами: реактивомъ Майера, фосфорномолибденовой, фосфорновольфрамовой и дубильной кислотами, растворомъ іодистаго кадмія въ іодистомъ каліи, растворомъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи.

Продажный французскій и нѣмецкій аконитинъ приготовляется изъ клубней Aconitum Napellus, а англійскій чаще изъ клубней Aconitum ferox; первые два препарата отличаются отъ послѣдняго своими цвѣтными реакціями; чистый кристаллическій аконитинъ совсѣмъ не даетъ цвѣтного окрашиванія, а только характерную для аконитина іодистоводородную соль.

Нѣмецкій и французскій аконитинъ даютъ слѣдующія реакціи: крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ аконитинъ съ желтымъ окрашиваніемъ. Это окрашиваніе переходитъ постепенно въ красножелтое, краснобурое и фіолетовое, которое и исчезаетъ.

Послѣ выпариванія аконитина съ 20% фосфорной кислотой получается розовое окрашиваніе, переходящее въ фіолетовое.

Аконитинъ растворяютъ водою, подкисленной уксусной кислотой, и прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкаго раствора іодистаго калія: при стояніи получаются ромбическіе кристаллики, характерные своими тупыми углами: кристаллики складываются очень часто крестообразно. (Реакція Юргенса).

Кромѣ реакціи Юргенса, т. е. іодистаго соединенія, можно еще какъ характерной пользоваться образованіемъ кристалловъ двойного соединенія съ азотнокислымъ серебромъ.

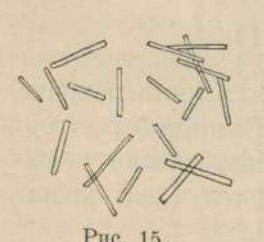


Рис. 15.

Къ азотнокислому раствору аконитина прибавляютъ растворъ азотнокислаго серебра, причемъ выдѣляются кристаллики въ видѣ палочекъ, сильно преломляющіе свѣтовые лучи.

Англійскій аконитинъ, или псевдоаконитинъ, не окрашивается ни отъ сѣрной, ни отъ фосфорной кислоты. Съ ванадіевосѣрной кислотой получается красно-фіолетовое окрашиваніе.

Послѣ испаренія аконитина съ крѣпкой азотной кислотой получается желтый остатокъ, окрашивающійся спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали въ яркокрасный цвѣтъ.

Іодистоводородная соль псевдоаконитина кристаллизуется въ тонкихъ иголочкахъ.

Цвѣтныя реакціи для открытія аконитина не имѣютъ особаго значенія, такъ какъ онѣ, повидимому, зависятъ отъ какихъ то примѣсей и не получаются постоянно.

Наркотинъ $C_{22}H_{23}NO_7$.

Наркотинъ кристаллизуется въ блестящихъ призмахъ или въ иголочкахъ, соединенныхъ въ пучки. Онъ плавится при 170° и застываетъ потомъ въ кристаллическую массу. Наркотинъ нерастворимъ въ водѣ, трудно растворяется въ холодномъ эфирѣ, спиртѣ и амиловомъ спиртѣ, легко же растворяется въ бензолѣ, особенно легко въ хлороформѣ. Съ кислотами наркотинъ образуетъ непрочныя соли, трудно растворимыя въ водѣ, легко въ спиртѣ.

Растворы солей имѣютъ кислую реакцію.

Фосфорномолибденовая кислота, реактивъ Майера и растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи даютъ въ водныхъ растворахъ наркотина осадки.

Щелочи, какъ ѣдкій кали и натръ, осаждаютъ наркотинъ въ видѣ бѣлаго порошка, нерастворимаго въ избыткѣ щелочей.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ наркотинъ сначала безцвѣтно, затѣмъ при нѣкоторомъ стояніи растворъ окрашивается въ желтый, потомъ красноватый, а при болѣе продолжительномъ стояніи въ красный цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ наркотинъ съ зеленымъ окрашиваніемъ, которое скоро переходитъ въ бурое и, наконецъ, въ красножелтое.

Реактивъ Эрдмана растворяетъ наркотинъ съ краснымъ окрашиваніемъ.

При нагрѣваніи наркотина съ крѣпкой сѣрной кислотой, содержащей небольшое количество азотной, замѣчается оранжевое окрашиваніе, переходящее при дальнѣйшемъ нагрѣваніи по краямъ въ фіолетовокрасное.

Тебаинъ $C_{19}H_{21}NO_3$.

Тебаинъ кристаллизуется въ квадратныхъ листочкахъ, нерастворимыхъ въ водѣ, мало растворимыхъ въ хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ и эфирѣ; съ кислотами онъ даетъ соли. Спиртной растворъ тебаина имѣетъ щелочную реакцію. Изъ растворовъ солей ѣдкіе кали и натръ осаждаютъ тебаинъ. Тебаинъ разлагается весьма скоро въ гніющихъ веществахъ. Минеральныя кислоты также дѣйствуютъ разлагающимъ образомъ. Изъ общихъ реактивовъ осаждаютъ тебаинъ хлористая платина, хлористое золото, фосфорномолибденовая кислота, пикриновая кислота, растворъ іода въ іодистомъ каліи и реактивъ Майера.

Кислый виннокислый тебаинъ очень трудно растворяется въ водѣ.

Крѣпкая сѣрная кислота даетъ растворъ тебаина кровавокраснаго цвѣта, который медленно переходитъ въ желтокрасный.

Реактивъ Фрэде растворяетъ тебаинъ съ такимъ же окрашиваніемъ, а азотная кислота съ желтымъ.

Реактивъ Эрдмана окрашиваетъ тебаинъ въ желтокрасный цвѣтъ.

Растворъ тебаина въ хлорной водѣ окрашивается аміакомъ въ коричневый цвѣтъ.

Хлорное желѣзо не окрашиваетъ растворъ тебаина.

Папаверинъ $C_{20}H_{24}NO_4$.

Папаверинъ выкристаллизовывается изъ спирта или бензола въ видѣ иголочекъ или листочковъ; въ водѣ почти нерастворимъ, трудно растворяется въ холодномъ спиртѣ, эфирѣ и амиловомъ спиртѣ. Въ кипящемъ спиртѣ, бензолѣ и крѣпкой уксусной кислотѣ растворяется легко. Съ кислотами даетъ соли, мало растворимыя въ водѣ. Изъ солей папаверинъ осаждается щелочами и переходитъ при взбалтываніи въ эфиръ или амиловый спиртъ.

Малыя количества изъ кислой жидкости можетъ извлекать какъ эфиръ, такъ и хлороформъ.

Растворъ іодистаго кадмія въ іодистомъ каліи даетъ бѣлый блестящій осадокъ; кристаллики имѣютъ форму чешуекъ.

Растворъ красной кровяной соли осаждаетъ папаверинъ цѣликомъ изъ нейтральныхъ растворовъ въ видѣ кристаллическаго соединенія.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ чистый папаверинъ безцвѣтно, нечистый же съ фіолетовымъ оттѣнкомъ.

Реактивъ Фрэде даетъ растворъ папаверина краснофіолетоваго, скоро переходящаго въ голубой, потомъ въ желтый цвѣтъ; съ теченіемъ времени растворъ дѣлается безцвѣтнымъ.

Растворъ папаверина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ краснобурый, потомъ въ желтобурый цвѣтъ.

Іодная вода растворяетъ папаверинъ съ темнокраснымъ, переходящимъ въ кирпичнокрасное и желтокрасное окрашиваніе.

Кодеинъ $C_{17} H_{19} CH_3 NO_3$.

Кодеинъ, или монометилъ-морфинъ, кристаллизуется въ призмахъ или октаэдрахъ ромбической системы. Кристаллы плавятся при 153° и вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво. Кодеинъ горькаго вкуса, весьма ядовитъ, трудно растворимъ въ водѣ, легко въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, растворѣ хлоралъ-гидрата и бензолѣ. Щелочи выдѣляютъ кодеинъ изъ его солей. Въ избыткѣ амміака кодеинъ растворяется.

Растворъ іода въ іодистомъ каліи, реактивъ Майера, іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, фосфорновольфрамовая и фосфорномолибденовая кислоты осаждаютъ кодеинъ.

Растворъ іодистаго кадмія въ іодистомъ каліи осаждаетъ кодеинъ въ видѣ характерныхъ квадратныхъ табличекъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ безцвѣтно, но при нагрѣваніи растворъ окрашивается въ синій цвѣтъ. Если къ раствору послѣ охлажденія добавить каплю азотной кислоты, то онъ окрашивается въ красный цвѣтъ.

Растворъ полуторахлористаго желѣза окрашиваетъ холодный растворъ кодеина въ сѣрной кислотѣ въ голубой цвѣтъ.

Растворъ кодеина въ сѣрной кислотѣ окрашивается отъ прибавленнаго сахара въ красный цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде даетъ растворъ кодеина желтоватаго цвѣта, окрашиваніе переходитъ въ зеленое и, наконецъ, въ синее. Реакція ускоряется нагрѣваніемъ.

При нагрѣваніи безцвѣтнаго раствора кодеина съ реактивомъ Эрдмана получается синее окрашиваніе.

Реактивъ Марки растворяетъ кодеинъ съ фіолетово-краснымъ окрашиваніемъ, а реактивъ Манделина съ синимъ.

Безцвѣтный растворъ кодеина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ красный цвѣтъ.

Героинъ, діонинъ, перонинъ.

Героинъ представляетъ собою кислый уксуснокислый эфиръ морфія, діонинъ солянокислый этилморфинъ, а перонинъ — солянокислый бензилморфинъ.

Всѣ три соединенія даютъ реакцію Пелагри, но не даютъ реакціи съ полуторахлористомъ желѣзомъ и не возстановляютъ іодной кислоты.

Съ реактивомъ Марки героинъ даетъ пурпуровокрасное окрашиваніе, діонинъ — фіолетовокрасное, а перонинъ — темнокрасное.

Реактивъ Фрэде окрашиваетъ героинъ въ пурпуровый, діонинъ въ зеленый, а перонинъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Реактивъ Манделина съ героиномъ даетъ фіолетовую, діониномъ красную, а съ перониномъ красножелтую окраску.

Апоморфинъ $C_{17} H_{17} NO_2$.

Апоморфинъ получается при нагрѣваніи морфина или кодеина съ крѣпкой соляной кислотой, или при нагрѣваніи морфина съ крѣпкой сѣрной кислотой. Онъ имѣетъ основной характеръ и представляетъ собою бѣлую аморфную массу, трудно растворимую въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ. На воздухѣ апоморфинъ зеленѣетъ, въ особенности въ водномъ растворѣ, по всей вѣроятности, онъ окисляется. Продуктъ, полученный при стояніи апоморфина

на воздухѣ, растворяется въ водѣ, спиртѣ съ зеленымъ, въ эфирѣ и бензолѣ съ пурпуровымъ, въ хлороформѣ съ фіолетовымъ окрашиваніемъ. Щелочи растворяютъ апоморфинъ съ пурпуровымъ, скоро чернѣющимъ окрашиваніемъ. Известковая вода окрашивается отъ апоморфина въ зеленый, а потомъ черный цвѣтъ.

Изъ щелочныхъ растворовъ эфиръ и бензолъ не извлекаютъ апоморфина, для этого слѣдуетъ прибавить растворъ хлористаго аммонія до появленія запаха амміака. Такой растворъ извлекаютъ эфиромъ или бензоломъ; полученные по испареніи эфирныхъ вытяжекъ остатки бываютъ окрашены въ зеленый цвѣтъ.

Осадки, получаемые при обработкѣ общими реактивами, различно окрашены.

Растворъ іода въ іодистомъ каліи даетъ съ апоморфиномъ яркокрасный осадокъ. Пикриновая кислота даетъ желтый, хлористое золото пурпуровый, а потомъ зеленожелтый осадки. Осадки, полученные отъ раствора іодистаго калія и сулемы, окрашены въ бѣлый цвѣтъ.

Безцвѣтный растворъ апоморфина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается отъ капли азотной кислоты или отъ кристаллика селитры въ яркокрасный цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ апоморфинъ съ фіолетовымъ окрашиваніемъ, которое скоро переходитъ въ яркокрасное.

Хлорная вода растворяетъ апоморфинъ съ интенсивнымъ краснымъ окрашиваніемъ, переходящимъ отъ дѣйствія амміака въ зеленое.

Реактивъ Фрэде растворяетъ апоморфинъ съ зеленымъ окрашиваніемъ.

Полуторахлористое желѣзо окрашиваетъ апоморфинъ въ красный, переходящій въ зеленый и, наконецъ, черный цвѣтъ.

Если къ водному раствору апоморфина добавить спиртной растворъ іода, то получается яркозеленое окрашиваніе. Эфиръ при взбалтываніи съ этимъ растворомъ окрашивается въ красный цвѣтъ, а водный растворъ остается окрашеннымъ въ зеленый цвѣтъ.

Морфій $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$.

Морфій[1]) кристаллизуется или въ клиноромбическихъ столбикахъ, или въ шелковистыхъ иголочкахъ. Онъ плавится при 230°. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Морфій имѣетъ основной и фенольный характеръ, даетъ съ щелочами и кислотами соединенія. Такіе окислители, какъ красная кровяная соль и марганцевокислый калій, окисляють морфій въ оксидиморфинъ. Въ щелочныхъ растворахъ онъ окисляется уже кислородомъ воздуха при стояніи. При всѣхъ этихъ реакціяхъ образуется растворимое въ щелочахъ не ядовитое вещество — оксидиморфинъ. Подъ дѣйствіемъ кислотъ или щелочей, при извѣстныхъ условіяхъ, отщепляется вода, и полученный апоморфинъ имѣетъ совсѣмъ другія физіологическія дѣйствія, чѣмъ морфій.

$$C_{17}H_{19}NO_3 - H_2O = C_{17}H_{17}NO_2.$$

Морфій возстановляетъ соли серебра и золота. Онъ мало растворимъ въ водѣ, немного болѣе въ холодномъ спиртѣ. Бензолъ и петролейный эфиръ не растворяютъ кристаллическій морфинъ. Этиловый эфиръ, хлороформъ и тетрахлорметанъ мало растворяютъ, хорошо онъ растворяется въ крѣпкомъ растворѣ хлоралъ-гидрата. Лучшими растворителями являются горячій и холодный амиловый спиртъ, уксуснокислый амилъ, изобутиловый спиртъ, уксусный этиловый эфиръ и хлороформъ, содержащій около 20% крѣпкаго спирта. Изъ растворовъ солей амміакъ и углекислыя соли выдѣляютъ аморфный, скоро кристаллизующійся морфій. Ѣдкія щелочи также осаждаютъ морфій, но онъ растворяется въ избыткѣ щелочей, образуя соединенія — феноляты, изъ которыхъ снова выдѣляется хлористымъ аммоніемъ. Морфій растворяется также въ крѣпкомъ водномъ амміакѣ. Изъ водныхъ амміачныхъ растворовъ эфиръ, петролейный эфиръ и бензолъ не извлекаютъ морфія; извлекается онъ

---

1) При изслѣдованіи на морфій нужно имѣть въ виду, что самая большая часть переходитъ въ каловыя массы, Faust. Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie 44, 217. 1900, остальная часть или разрушается въ организмѣ (Cloetta, 50, 452. 1903), или же располагается во внутренностяхъ.

только хлороформомъ, уксуснымъ эфиромъ, амиловымъ спиртомъ или же уксуснымъ амиломъ, хорошо онъ извлекается хлороформомъ, содержащимъ 10%—20% крѣпкаго спирта.

Реактивъ Майера, фосфорновольфрамовая, фосфорномолибденовая кислота, растворъ іода въ іодистомъ каліи, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи даютъ съ растворомъ солей морфія осадки. Хлористая платина осаждаетъ морфій только при стояніи.

Растворъ іодистаго кадмія въ іодистомъ каліи даетъ съ растворомъ солей морфія бѣлый аморфный осадокъ, который скоро кристаллизуется въ шелковистыя иглы, которыя складываются въ звѣздочки, — кристаллики довольно характерные для морфія.

Къ раствору морфія прибавляютъ амміака до слабо щелочной реакціи и нѣсколько капель раствора сѣрнокислой мѣди въ амміакѣ до тѣхъ поръ, пока смѣсь окрасится въ свѣтлоголубой цвѣтъ. Послѣ нагрѣванія окрашиваніе переходитъ въ интенсивное синезеленое.

При смѣшеніи горячихъ растворовъ морфія (лучше уксуснокислаго) и азотнокислаго серебра выдѣляется металлическое серебро. Послѣ фильтраціи растворъ окрашивается отъ азотной кислоты въ кровавокрасный цвѣтъ.

Морфій возстановляетъ также и азотнокислый висмутъ.

Растворъ морфія смѣшиваютъ съ нѣсколькими каплями раствора красной кровяной соли и одной каплей полуторахлористаго желѣза, причемъ получается интенсивное синее окрашиваніе. При этой реакціи образуется и турнбулевая синь, и берлинская синь, такъ какъ и полутарохлористое желѣзо, и красная кровяная соль возстановляются морфіемъ. Морфій при этомъ переходитъ въ оксидиморфинъ:

$$4C_{17}H_{19}NO_3 + 4K_3FeCN_6 = 2C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3K_4FeCN_6 + H_4FeCN_6.$$

Реактивъ Фрэде растворяетъ морфій съ фіолетовымъ окрашиваніемъ, которое постепенно измѣняется въ синее, зеленое, желтое и, наконецъ, блѣднорозовое.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ чистый морфій безцвѣтно; послѣ нагрѣванія до 100° растворъ окрашивается отъ разбавленной азотной кислоты или отъ небольшого кристаллика селитры въ синефіолетовый цвѣтъ,

переходящій скоро въ крововокрасный. Продажный морфій иногда окрашивается крѣпкой сѣрной кислотой въ розовый цвѣтъ. Послѣ стоянія раствора морфія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ и при нагрѣваніи до 150° получается фіолетовое окрашиваніе.

Безцвѣтный растворъ морфія въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается тростниковымъ сахаромъ въ красный цвѣтъ, окрашиваніе дѣлается еще сильнѣе отъ прибавленія капли бромной воды.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ морфій съ красножелтымъ окрашиваніемъ, которое отъ хлористаго олова или отъ безцвѣтнаго аммонія не переходитъ въ фіолетовое.

Послѣ выпариванія морфія съ крѣпкой соляной кислотой и каплей крѣпкой сѣрной на водяной банѣ получается красный остатокъ, который послѣ усредненія двууглекислой содой окрашивается отъ настойки іода въ зеленый цвѣтъ. Эфиръ изъ этой смѣси извлекаетъ красное красящее вещество.

Реакція (реакція Пелагри) зависитъ отъ образованія апоморфина, она при судебнохимическомъ анализѣ не играетъ роли, такъ какъ для нея требуется сравнительно большое количество алкалоида.

Разбавленный растворъ полуторахлористаго желѣза въ среднихъ растворахъ морфія даетъ темноголубое окрашиваніе. Растворы желѣза и морфія должны быть средними, иначе реакція не получается.

Іодная кислота возстановляется морфіемъ съ выдѣленіемъ іода.

При взбалтываніи раствора съ хлороформомъ, послѣдній окрашивается въ красный цвѣтъ.

Отъ реактива Марки морфій окрашивается на холоду въ интенсивно красный цвѣтъ.

Открытіе морфія въ мочѣ.

Для этой цѣли мочу подкисляютъ винной кислотой до ясно кислой реакціи, выпариваютъ на водяной банѣ и извлекаютъ 95% кипящимъ спиртомъ нѣсколько разъ. Спиртныя вытяжки послѣ охлажденія фильтруютъ, выпариваютъ, разбавляютъ водою, опять фильтруютъ, извлекаютъ сначала кислую жидкость и, послѣ прибавленія ѣдкаго натра, щелоч-

ную эфиромъ. Щелочную жидкость подкисляютъ соляной кислотой до слабо кислой реакціи, прибавляютъ амміаку до ясно щелочной реакціи и извлекаютъ морфій теплымъ хлороформомъ, содержащимъ 10 % по объему 95 % спирта. Этимъ видоизмѣненнымъ способомъ Стаса-Отто, понятно, можно извлекать и остальные алкалоиды, извлекаемые эфиромъ или хлороформомъ изъ щелочной или амміачной среды. Вмѣсто амміака можно для выдѣленія морфія пользоваться и растворомъ двууглекислаго натра.

Нарцеинъ $C_{23} H_{29} NO_9 . H_2O$.

Нарцеинъ находится въ опіи въ количествахъ 0,1 %, кристаллизуется въ тонкихъ продолговатыхъ шелковистыхъ иглахъ, которыя при 145° плавятся и застываютъ въ кристаллическую массу. Нарцеинъ растворяется легче въ водныхъ растворахъ щелочей, чѣмъ въ чистой водѣ. Эфиръ, петролейный эфиръ и бензолъ совсѣмъ не растворяютъ нарцеина и не извлекаютъ его изъ водныхъ щелочныхъ растворовъ. Въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ и хлороформѣ нарцеинъ при обыкновенной температурѣ растворяется весьма трудно. Изъ амміачнаго раствора при судебнохимическомъ анализѣ нарцеинъ извлекается амиловымъ спиртомъ или хлороформомъ.

Изъ общихъ реактивовъ нарцеинъ осаждается отъ раствора іодистаго цинка въ іодистомъ каліи въ видѣ бѣлыхъ волосообразныхъ кристалликовъ, которые при стояніи синѣютъ. Реактивъ Майера, растворъ іода въ іодистомъ каліи, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ каліи, фосфорновольфрамовая и фосфорномолибденовая кислоты осаждаютъ нарцеинъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ нарцеинъ и даетъ бурое окрашиваніе.

При выпариваніи нарцеина съ разбавленной сѣрной кислотой получается красное окрашиваніе, которое, по остываніи, отъ азотной кислоты переходитъ въ фіолетовое.

Азотная кислота растворяетъ нарцеинъ и даетъ желтую скоро бурѣющую окраску.

Растворъ нарцеина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ кровавокрасный цвѣтъ, который не исчезаетъ ни отъ избытка амміака, ни отъ нагрѣванія.

Іодная вода окрашиваетъ нарцеинъ въ синій цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ нарцеинъ и даетъ буро-зеленое окрашиваніе, которое постепенно переходитъ въ зеленое и, наконецъ, въ красное. При нагрѣваніи получается вишневокрасное. При большихъ количествахъ нарцеина замѣчается на краю стеклышка синее окрашиваніе.

Реактивъ Марки окрашиваетъ нарцеинъ въ красно-бурый цвѣтъ.

Нужно отмѣтить, что перечисленныя реакціи, не исключая съ іодной водою, мало характерны. Для полученія послѣдней реакціи остатокъ въ чашечкѣ нужно осторожно перекристаллизовать въ спиртѣ, иначе и она не дастъ положительнаго результата.

Кураринъ.

Кураре, смотря по своему происхожденію, имѣетъ различное физіологическое дѣйствіе. Химическая формула [1] курарина точно еще не установлена — $C_{19} H_{15} N_2 O$ и $C_{19} H_{22} NO_4$. Кураринъ образуетъ четырехугольныя расплывающіяся на воздухѣ безцвѣтныя призмы. Легко растворимъ въ водѣ, нерастворимъ въ чистомъ эфирѣ и бензолѣ, мало растворимъ въ хлороформѣ и амиловомъ спиртѣ. Съ кислотами кураринъ даетъ кристаллическія соли, изъ которыхъ хромокислая соль трудно растворяется въ водѣ. Эфиръ, петролейный эфиръ, бензолъ, хлороформъ, амиловый спиртъ не извлекаютъ курарина ни изъ кислаго, ни изъ щелочного воднаго раствора. Поэтому для его полученія поступаютъ такъ. Слабокислый водный или спиртной растворъ сгущаютъ на водяной банѣ; къ густой жидкости прибавляютъ амміаку до щелочной реакціи, чистаго песку, толченаго стекла или гипса; смѣсь выпариваютъ до суха, сухую массу толкутъ и извлекаютъ въ аппаратѣ Сокслета крѣпкимъ спиртомъ.

---

1) Boehm. Ueber Curare u. Curarealkaloid. Archiv d. Pharmacie 235, 660. 1897.

Спиртной экстрактъ выпариваютъ и извлекаютъ холодной водою. Водную вытяжку фильтруютъ, выпариваютъ и обрабатываютъ снова спиртомъ. Эту операцію повторяютъ нѣсколько разъ, пока не получается достаточно чистый кураринъ. Окончательно очищается кураринъ повторной перекристаллизаціей изъ хлороформа.

Изъ общихъ реактивовъ самымъ чувствительнымъ является хлористая платина.

Крѣпкая сѣрная кислота даетъ съ курариномъ слабофіолетовое окрашиваніе, которое постепенно переходитъ въ грязнокрасное. Эта реакція лучше удается при выпариваніи раствора курарина съ слабой сѣрной кислотой.

Двухромокислый калій даетъ съ растворомъ курарина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ интенсивно синія полосы.

Реактивъ Фрэде даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Реактивъ Эрдмана окрашиваетъ сначала въ бурофіолетовый, а потомъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота даетъ пурпуровокрасное окрашиваніе.

Опій.

Опій — сухой сокъ незрѣлыхъ коробокъ снотворнаго мака. Алкалоиды морфій, кодеинъ, наркотинъ, нарцеинъ, папаверинъ, тебаинъ и др. находятся въ соединеніи или съ сѣрной, или съ меконовой кислотой. При отравленіяхъ опіемъ или отваромъ маковыхъ головокъ замѣчаются тѣ же самыя явленія, какъ при отравленіи морфіемъ.

При изслѣдованіи веществъ, въ которыхъ подозрѣваютъ опій или отваръ маковыхъ головокъ, слѣдуетъ обратить вниманіе, помимо алкалоидовъ морфія, наркотина, кодеина и др., еще на характерные для опія меконинъ и меконовую кислоту, а также на растительные остатки въ желудкѣ для опредѣленія характерныхъ фармокогностическихъ элементовъ маковыхъ головокъ.

Открытіе меконовой кислоты по Отто.

Испытуемое вещество извлекаютъ водою, подкисленной соляной кислотой до слабо кислой реакціи, и выпариваютъ

на водяной банѣ, остатокъ опять извлекаютъ водою, фильтруютъ и кипятятъ съ избыткомъ жженной магнезіи. Къ отфильтрованной горячей жидкости приливаютъ нѣсколько капель соляной кислоты и каплю полуторахлористаго желѣза. Если въ жидкости находилась меконовая кислота, она окрасится въ яркокрасный цвѣтъ, не исчезающій даже при кипяченіи съ соляной кислотой. Отъ хлористаго олова окрашиваніе блѣднѣетъ, отъ азотноватокислаго калія или натрія снова появляется.

Меконовая кислота и ея соли трудно растворимы въ холодной, легко въ горячей водѣ.

Открытіе опія по Hilger и Küster.

Испытуемое вещество извлекаютъ нѣсколько разъ нагрѣтою до 60° водою, подкисленной виннокаменной кислотой.

Соединенные фильтраты выпариваютъ до густоты сиропа, смѣшиваютъ приблизительно съ 25 гр. жженнаго гипса и выпариваютъ до суха на водяной банѣ. Растертую въ порошокъ массу извлекаютъ эфиромъ въ Сокслетовскомъ приборѣ.

Въ полученномъ остаткѣ послѣ испаренія эфира можно открыть наркотинъ.

Къ извлеченной эфиромъ кислой массѣ прибавляютъ крѣпкій растворъ углекислой соды до сильно щелочной реакціи, выпариваютъ на водяной банѣ до суха, или прибавляютъ еще нѣкоторое количество гипса до полученія сухой массы, и извлекаютъ снова эфиромъ въ Сокслетовскомъ приборѣ. Эфирная вытяжка содержитъ кодеинъ, часть морфія и наркотина. Остатокъ послѣ испаренія эфирной вытяжки растворяютъ въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, и извлекаютъ хлороформомъ, въ который переходитъ весь наркотинъ. Водную кислую жидкость дѣлаютъ щелочной и извлекаютъ эфиромъ, въ который переходитъ кодеинъ.

Щелочной остатокъ гипса извлекаютъ теплымъ амиловымъ спиртомъ, или сначала подкисляютъ, а потомъ извлекаютъ спиртомъ. Остатки послѣ испаренія амиловаго или этиловаго спирта испытываютъ на морфій.

Способъ этотъ[1]) одинаково примѣнимъ для извлеченія и всѣхъ другихъ алкалоидовъ, исключая летучихъ, такъ какъ они при испареніи щелочной жидкости могутъ улетучиваться.

Открытіе опія по Драгендорфу.

Вещество обрабатывается, какъ при изслѣдованіи алкалоидовъ по методу Драгендорфа.

Кислую жидкость извлекаютъ два раза бензоломъ, послѣ испаренія бензола остается кристаллическій меконинъ. Меконинъ растворяется въ сѣрной кислотѣ съ зеленымъ окрашиваніемъ, которое через 24 часа дѣлается краснымъ; при нагрѣваніи зеленой или красной жидкости цвѣтъ переходитъ въ яркокрасный, потомъ въ синій, фіолетовый и, наконецъ, въ красный.

Водную кислую жидкость, отдѣленную отъ бензола, извлекаютъ амиловымъ спиртомъ; остатокъ послѣ испаренія спирта изслѣдуютъ на меконовую кислоту.

Кислую жидкость взбалтываютъ для очищенія отъ амиловаго спирта съ петролейнымъ эфиромъ.

Послѣ отдѣленія петролейнаго эфира кислую жидкость подщелачиваютъ амміакомъ и взбалтываютъ опять съ бензоломъ, въ который переходитъ кодеинъ, наркотинъ и тебаинъ.

Амміачную жидкость обрабатываютъ хлороформомъ, въ который переходятъ морфій и нарцеинъ.

Оставшіеся въ водной амміачной жидкости морфій и нарцеинъ можно извлечь амиловымъ спиртомъ.

Щавелевая кислота $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$.

Щавелевая кислота въ чистомъ видѣ представляетъ бѣлые моноклиническіе кристаллы. При 100° она плавится, выдѣляя воду, при болѣе высокой температурѣ возгоняется съ разложеніемъ, выдѣляя ѣдкіе пары, а при сильномъ на-

1) При провѣрочныхъ опытахъ нами было сдѣлано наблюденіе, что если изъ сгущеннаго виннокислаго раствора растворенныя въ водѣ бѣлковыя вещества предварительно осадить крѣпкимъ спиртомъ, то алкалоиды извлекаются лучше.

грѣваніи она распадается на окись углерода, углекислоту, муравьиную кислоту и воду. Щавелевая кислота растворяется въ 10 ч. холодной воды и въ 2,5 ч. крѣпкаго спирта. На послѣднемъ свойствѣ кислоты основывается ея открытіе. Испытуемое вещество измельчаютъ [1]), если нужно, и высушиваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ извлекаютъ нѣсколько разъ, нагрѣвая на водяной банѣ, крѣпкимъ спиртомъ, къ которому прибавлено нѣсколько капель соляной кислоты. Охлажденныя вытяжки фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ, выпариваютъ до удаленія спирта, растворяютъ въ водѣ, нагрѣваютъ на водяной банѣ для разложенія этиловаго щавелевокислаго эфира и послѣ фильтраціи изслѣдуютъ на щавелевую кислоту.

Водный растворъ нейтрализуютъ амміакомъ и прибавляютъ растворъ хлористаго кальція: получается бѣлый, мелкій кристаллическій осадокъ щавелевокислаго кальція, нерастворимаго въ уксусной, легко растворимаго въ азотной и соляной кислотахъ.

Щавелевокислый кальцій при кипяченіи съ растворомъ соды разлагается на углекислый кальцій и щавелевокислый натрій; послѣ отфильтровыванія фильтратъ нейтрализуютъ уксусной кислотой, прибавляютъ еще маленькій излишекъ уксусной кислоты и прибавляютъ хлористый кальцій, отъ котораго получается опять щавелевокислое кальціевое соединеніе.

---

1) Почти вся щавелевая кислота переходитъ при отравленіи въ мочу. Фаустъ (Faust. Archiv für experimentelle Pathologie 44, 234. 1900) нашелъ въ ней почти 92% взятой щавелевой кислоты. Слѣдовательно моча будетъ служить главнымъ объектомъ изслѣдованія; ее сгущаютъ выпариваніемъ, нейтрализовавъ предварительно амміакомъ, и остатокъ послѣ подкисленія соляной кислотой извлекаютъ спиртомъ, при малыхъ количествахъ эфиромъ, содержащимъ около 5% 10%-наго спирта. Спиртныя или эфирноспиртныя вытяжки испаряютъ и изслѣдуютъ на щавелевую кислоту. По Jaksch'у въ мочѣ отравленныхъ щавелевой кислотой подъ микроскопомъ замѣчаются кристаллы щавелевокислаго кальція и клѣтки цилиндровъ въ большомъ количествѣ.

Съ наблюденіемъ Faust'а не согласуется изслѣдованіе Autenrieth'а и Barth'а, которые нашли, что щавелевая кислота въ организмѣ кроликовъ окисляется нацѣло (Zeitschrift f. physiologische Chemie Bd. 35, 327. 1902.) и E. Fromm. Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen pag. 7. Strassburg 1903.

Изъ раствора щавелевокислаго кальція въ соляной кислотѣ растворомъ уксуснокислаго натрія получается обратно щавелевокислый кальцій; нагрѣваніе ускоряетъ реакцію.

Щавелевую кислоту можно также открыть и діализомъ.

Пикриновая кислота $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Пикриновая кислота — тринитрофенолъ получается при нитрированіи фенола, также при окисленіи тринитробензола желѣзосинеродистымъ каліемъ; кромѣ того она образуется при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты на разнообразнѣйшія органическія вещества: шелкъ, кожу, шерсть, смолы, анилинъ и т. д. Пикриновая кислота кристаллизуется въ видѣ желтыхъ призмъ или листочковъ, интенсивно горькаго вкуса. Въ холодной водѣ она растворяется около одного процента, въ горячей водѣ, въ крѣпкомъ спиртѣ, эфирѣ легко растворяется, трудно въ бензолѣ и хлороформѣ. Эфирный растворъ и растворъ въ петролейномъ эфирѣ почти безцвѣтны.

Пикриновая кислота плавится при 123°; при осторожномъ нагрѣваніи она возгоняется не разлагаясь; при быстромъ она взрываетъ. Сама кислота, какъ и ея соли, отъ удара и отъ сильнаго нагрѣванія взрываютъ.

Каліевая соль пикриновой кислоты трудно растворима въ водѣ.

При взбалтываніи съ эфиромъ кислыхъ растворовъ и при выпариваніи вытяжекъ получается на часовыхъ стеклышкахъ кристаллическій остатокъ.

Въ амміачномъ растворѣ сѣрнокислой мѣди растворъ пикриновой кислоты образуетъ зеленый осадокъ, который получается и въ весьма слабыхъ растворахъ.

Если къ раствору винограднаго сахара прибавить сначала ѣдкій натръ и нагрѣвать приблизительно до 90°, а потомъ прилить растворъ пикриновой кислоты, то получается кровянокрасная жидкость. Такое же окрашиваніе получается и съ щелочнымъ растворомъ хлористаго олова.

При нагрѣваніи пикриновой кислоты съ крѣпкимъ растворомъ синеродистаго калія получается интенсивно красное окрашиваніе, въ зависимости отъ изопурпурокислаго калія.

Спиртной растворъ пикриновой кислоты окрашиваетъ

въ желтый цвѣтъ шелковыя или шерстяныя нити, но не бумазейныя. Нити должны лежать приблизительно сутки или болѣе, смотря по крѣпости раствора.

Салициловая кислота $C_6 H_4 OH COOH$.

Салициловую кислоту можно извлечь изъ подкисленнаго вещества эфиромъ или хлороформомъ и очищать повторной кристаллизаціей изъ горячей воды, или же ее можно отогнать съ воднымъ паромъ изъ изслѣдуемаго вещества и изъ перегона извлекать эфиромъ. Послѣ испаренія эфира салициловая кислота остается въ видѣ иголочекъ; ее растворяютъ въ водѣ и производятъ слѣдующія реакціи.

Нейтральный или слабокислый разбавленный растворъ полуторахлористаго желѣза даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Реактивъ Миллона даетъ при нагрѣваніи красное окрашиваніе.

Бромная вода даетъ желтоватый кристаллическій осадокъ дибромсалициловой кислоты.

Количество салициловой кислоты можно опредѣлить титрованіемъ $^1/_{10}{}^n$ растворомъ ѣдкаго кали въ спиртномъ растворѣ.

Индикаторомъ служитъ фенолъ-фталеинъ.

1 куб. ц. $^1/_{10}KOH = 0{,}0138$ салициловой кислоты.

Тимолъ $CH_3 C_6 H_3 OHC_3 H_7$.

Тимолъ извлекается изъ изслѣдуемаго матеріала точно такъ, какъ и салициловая кислота. Съ полуторахлористымъ желѣзомъ онъ не даетъ окрашиванія.

Бромная вода даетъ бѣловатый осадокъ.

Послѣ испаренія спиртного раствора тимола и прибавленія крѣпкой сѣрной кислоты, въ которой растворена сѣрнокислая окись желѣза, получается красное, иногда фіолетовое окрашиваніе.

При нагрѣваніи хлороформеннаго раствора тимола съ кусочкомъ ѣдкаго кали получается темнокрасное окрашиваніе. Количественно тимолъ опредѣляется одинаково, какъ и фенолъ.

Діализъ.

Всѣ тѣла, обладающія свойствомъ кристаллизоваться — кристаллоиды — способны въ растворахъ проходить — дифундировать — чрезъ животную перепонку или чрезъ пергаментную бумагу. Тѣла не кристаллизующіяся — коллоиды — проходятъ весьма медленно.

Приборъ — Грама — служащій для діализа, состоитъ изъ цилиндрической стклянки безъ дна съ широкимъ краемъ и изъ соотвѣтствующаго стакана или чашки. Узкое отверстіе цилиндра покрываютъ хорошей пергаментной бумагой и обвязываютъ чистымъ шнуркомъ. Измельченныя вещества подкисляютъ разведенной азотной кислотой, разбавляютъ, если нужно, водою, вливаютъ въ цилиндръ и вставляютъ въ стаканъ, въ который вливаютъ столько дестиллированной воды, чтобы уровень жидкостей въ обѣихъ посудахъ былъ одинаковъ. Послѣ 12 часовъ жидкость изъ стакана выливаютъ и прибавляютъ новое количество воды, даютъ стоять 12 ч. и повторяютъ эту операцію нѣсколько разъ.



Рис. 16.

Или же діализъ производятъ въ діализаторѣ Проскауера, гдѣ постоянно протекаетъ медленной струею новая вода, а вытекающая съ растворенными веществами собирается въ пріемникѣ, а послѣ сгущенія выпариваніемъ на водяной банѣ уже изслѣдуется.

Полученныя при діализѣ жидкости сливаютъ вмѣстѣ, выпариваютъ на водяной банѣ до одной трети и испытываютъ обычнымъ образомъ на металлы.

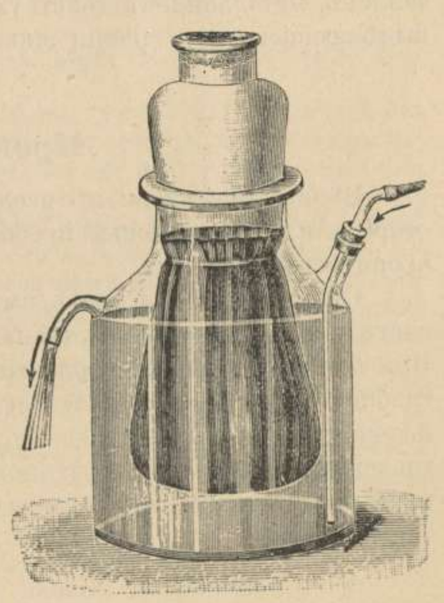


Рис. 17.

Діализъ примѣняютъ и для открытія меконовой кислоты, пикриновой кислоты и алкалоидовъ; тогда испытуемое вещество подкисляютъ не азотной, а только весьма слабо соляной кислотой.

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ посредствомъ діализа желаютъ открыть щелочи, минеральныя кислоты и хлорноватокислое кали, понятно, объектъ изслѣдованія вовсе не подкисляется.

Діализъ, кромѣ послѣдняго случая, при судебно-химическомъ изслѣдованіи имѣетъ только относительное значеніе, такъ какъ большинство металловъ образуетъ съ бѣлковыми веществами довольно стойкія соединенія, не разлагаемыя простымъ подкисленіемъ, напр. бѣлковыя соединенія сулемы, азотнокислаго серебра, сѣрнокислой мѣди, хлористаго олова и т. д. Не составляютъ въ этомъ отношеніи исключенія и алкалоиды, глюкозиды и органическія кислоты. Соли ртути могутъ даже образующимися гнилостными веществами разлагаться до того, что въ объектѣ оказывается одна только металлическая ртуть[1]).

Наконецъ, сильно измѣняющимъ образомъ на соли металловъ, металлоидовъ дѣйствуютъ сѣроводородъ и амміакъ, выдѣляющіеся при гніеніи животныхъ остатковъ.

Кровь.

Присутствіе крови въ изслѣдуемомъ веществѣ можно открыть или съ помощью пробы Тейхмана, или же спектроскопическимъ путемъ.

Свѣже засохшая кровь имѣетъ красный цвѣтъ и образуетъ плотныя пятна на тканяхъ, деревѣ, желѣзѣ и т. д. При болѣе или менѣе продолжительномъ лежаніи оксигемоглобинъ крови превращается сначала въ метогемоглобинъ, и наконецъ въ гематинъ, оба буроватаго цвѣта. Для приготовленія геминовыхъ (гематиновыхъ) кристалловъ Тейхмана, пятна, содержащія оксигемоглобинъ или метогемоглобинъ,

---

1) Fürbringer-Fischer Deutsch. med. Wochenschrift 1884. Lecco. Ber. d. deut. chem. Gesellsch. 19, 1175. 1886.

извлекаютъ водою или слабымъ растворомъ амміака и осторожно испаряютъ; если это возможно, то осторожно соскабливаютъ кровь, кладутъ на объективное стеклышко, прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкой уксусной кислоты и кристалликъ повареной соли и нагрѣваютъ нѣсколько минутъ на водяной банѣ. Если приходилось извлечь ткань, то, понятно, берутъ остатокъ послѣ испаренія жидкости и изслѣдуютъ такимъ же образомъ. При изслѣдованіи большого количества воды или мочи, гдѣ кровь очень разбавлена, Струве [1]) совѣтуетъ прибавлять амміаку или растворъ ѣдкаго кали до слабо щелочной реакціи, потомъ таннина, и при этомъ осаждается дубильное соединеніе гематина, изъ котораго посредствомъ хлористаго натрія и уксусной кислоты приготовляютъ кристаллы Тейхмана.



Рис. 18.

Приготовленные такимъ образомъ препараты разсматриваютъ при увеличеніи въ 300 разъ, замѣчаются тогда темнобурыя ромбическія таблички (рис. 18), иногда перекрещивающіяся. Stryzyzowski [2]) рекомендуетъ вмѣсто хлористаго нат-

---

1) Teichmann Zeitschr. f. ration. Medic. (N. F.) 3, 375. 1853; 5, 43. 1854; 8, 141. 1856.

Ненцкій-Зиберъ. (Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. **18**, 401. 1884; Ber. d. deut. chem. Gesellsch. **17**, 2267. 1884; **18**, 392.). Кюстеръ. Ber. d. deut. chem. Gesellsch. **27**, 572. 1894; **30**, 105. 1897) и Бялобржескій (Ber. d. deut. chem. Gesellsch. **29**, 1896) нашли, что кристаллы, полученные изъ крови различныхъ животныхъ, имѣютъ одинаковый химическій составъ. Но Казеневъ и Брето (Bull. d. l. vel. chim. de Paris (3) **21**, 372) нашли, что химическій составъ кристалловъ изъ бычачьей, лошадиной и овечьей крови различный. Но У. Кобертъ (l. c. стр. 30) приходитъ къ отрицательнымъ выводамъ: Meine Versuche erlauben aber nicht den Schluss, das die Haematine verschiedener Tierblutarten verschieden sind, ja nicht einmal das Haemie der Wirbellosen ist von dem der Wirbeltiere kristallographisch zu unterscheiden.

По Левину и Розенштейну (Virchovs Archiv **142**, 134. 1895) крѣпкая соляная, азотная, сѣрная, іодная и бромная кислота, хлорноватокислое кали, металлическое желѣзо, окись желѣза, уксуснокислое желѣзо, полуторахлористое желѣзо, уксуснокислый свинецъ, соли серебра, сѣроводородъ и уголь, ѣдкій кальцій препятствуютъ образованію геминовыхъ кристалловъ.

2) Oesterreichische-Chemikerzeitung **11**, 305. 1899.

рія брать іодистый калій или іодистый натрій; кристаллики іодистоводороднаго гемина тогда окрашены въ черный цвѣтъ.

Старыя пятна, содержащія гематинъ, извлекаютъ горячимъ спиртомъ, подкисленнымъ сѣрной кислотой. Кислый растворъ испытываютъ спектроскопически на кислый гематинъ, или же послѣ насыщенія ѣдкимъ натромъ, — на щелочной гематинъ [1]).

Только положительный результатъ спектроскопическаго изслѣдованія, или кристаллы хлористоводороднаго или іодистоводороднаго гемина могутъ служить доказательствомъ присутствія крови.

Озонная проба Шенбейна, Ванъ Деена, пробы Шеера, Витали и Сейферта не могутъ считаться убѣдительными потому, что онѣ зависятъ отъ многихъ случайныхъ обстоятельствъ; кромѣ того онѣ вносятъ много субъективнаго, такъ какъ основываются на появляющемся окрашиваніи.

---

1) Амміачный растворъ кармина даетъ спектръ, похожій на спектръ оксигемоглобина.

По G. Misuraca кристаллы гемоглобина крови человѣка отличаются отъ кристалловъ гемоглобина животныхъ по своей кристаллической формѣ. Къ сожалѣнію оригинальная статья намъ была недоступна, и указываемъ только на рефераты, напечатанные въ Annal d' hygiéne publ. (3) **22** 169. 1889; (3) **24**, 464—465. 1890; (3) **45**, 270, 538, 549. 1901.

Moser (Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medicin XXI, 44. 1901) наблюдалъ, что кристаллы гемоглобина человѣка различаются отъ кристалловъ гемоглобина животныхъ; онъ сравнивалъ кристаллы гемоглобина собаки, лошади, теленка, барана, свиньи, кролика, морской свинки и мыши. Изъ крови теленка кристалловъ получить не удавалось, а изъ крови кролика получились только въ первые два дня. Изъ влажныхъ тряпокъ, пропитанныхъ кровью, кристаллы получились еще черезъ 14 дней. Для своей цѣли онъ крови далъ высыхать на предметномъ стеклышкѣ, потомъ прибавлялъ воду и для отдѣленія фибрина пропитывалъ этимъ растворомъ кусочекъ полотна. Каплѣ выжатой изъ такого полотна жидкости далъ испаряться на предметномъ стеклышкѣ, и какъ только получался периферическій слой, то покрывалъ покровнымъ стеклышкомъ и обводилъ шелакомъ.

Кристаллы гемоглобина челов. имѣютъ видъ широкихъ прямоугольныхъ пластинокъ съ острыми краями, при загнившей крови получались узкія длинныя пластинки, образующія друзы. Кристаллы человѣческаго гемоглобина интенсивно краснаго или фіолетоваго цвѣта.

Въ то время какъ изъ человѣческой крови получаются только кристаллы гемоглобина, изъ крови животныхъ получается смѣсь кристалловъ

Спектроскопическое изслѣдованіе крови.

Левинъ[1]) провѣрилъ методы спектроскопическаго открытія крови и внесъ нѣкоторыя поправки въ спектроскопическія картины. Для открытія крови онъ рекомендуетъ маленькій спектроскопическій приборъ Браунинга, имѣющій шкалу для опредѣленія полосъ поглощенія. Онъ пользуется маленькими пробирками или бутылочками съ плоскопаралельными стѣнками. Кровяная жидкость разбавляется сначала въ такой степени, чтобы пропускала только красные и оранжевые лучи. Когда установлено присутствіе или отсутствіе веществъ, вызывающихъ поглощеніе въ красной части спектра, то кровь разбавляютъ до тѣхъ поръ, пока будетъ видна полоса въ желтой и зеленой части.

Разсматривая полосу поглощенія въ красной части спектра, необходимо слѣдить за широтою щели спектроскопа, такъ какъ при слабомъ поглощеніи, въ случаѣ большого доступа свѣта, полосы поглощенія вообще не замѣчаются, но при узкой щели онѣ рѣзко выдѣляются.

Окись углерода-гемоглобинъ.

Если при спектроскопическомъ изслѣдованіи кровяной жидкости мы замѣчаемъ двѣ полосы поглощенія (3), — узкая въ желтой, а болѣе широкая въ зеленой части спектра —, которыя послѣ прибавленія возстановляющихъ веществъ (какъ напр. желтый сѣрнистый аммоній, хлористое олово, къ которому прибавленъ амміакъ и винная кислота) не измѣняются (4), то кровь содержитъ въ себѣ окись углерода. Но такъ какъ рядомъ съ окисью углерода, т. е. окись углерода-гемоглобина, находится еще неизмѣненный оксигемоглобинъ, то

оксигемоглобина и гемоглобина, притомъ эти кристаллы окрашены въ красножелтый цвѣтъ. Эти признаки Moser считаетъ вполнѣ достаточными для убѣдительнаго различія крови человѣка отъ животнаго.

С. А. Олиховъ (Къ вопросу о судебно-медицинскомъ констатированіи слѣдовъ крови etc. Вѣстникъ общественной гигіены etc. 712. 1899) подвергаетъ т. н. каталитическую пробу перекиси водорода оцѣнкѣ, на которую мы здѣсь только дѣлаемъ ссылку.

1) Archiv d. Pharmacie **235**. 245—255. 1897.

послѣ прибавленія возстановляющихъ веществъ спектръ будетъ имѣть еще полосы поглощенія гемоглобина (2). Эти полосы появляются между неизмѣненными полосами окись-углерода гемоглобина (5) въ видѣ неясныхъ тѣней, и эти тѣни иногда могутъ сдѣлать незамѣтными полосы поглощенія окиси углерода, если ея было мало.

Если въ крови можно открыть окись углерода, то отравленный несомнѣнно вдыхалъ ее еще при жизни.

Сульфо-гемоглобинъ.

Оксигемоглобинъ, соединяясь съ сѣрнистымъ водородомъ, образуетъ сульфо-гемоглобинъ, который, кромѣ одной полосы поглощенія въ красной части, показываетъ еще полосу поглощенія оксигемоглобина, или неясную полосу гемоглобина (6). При отравленіяхъ сѣрнистыми соединеніями кровь также даетъ спектръ сульфогемоглобина. Если кровь содержитъ мало сѣроводорода, тогда для изслѣдованія должно брать ее въ болѣе толстомъ слоѣ, и спектръ будетъ похожъ на (7).

Метогемоглобинъ.

При гніеніи кровь измѣняется, принимая бурый цвѣтъ. При спектроскопическомъ изслѣдованіи сначала наблюдается только слабое поглощеніе въ красной части спектра, рядомъ съ нимъ замѣчаются еще спектръ оксигемоглобина неизмѣненной крови, далѣе слабое поглощеніе при Фрауенгоферовской линіи F, въ синей части (9). Но иногда полосы поглощенія въ красной части приближаются къ желтой части оксигемоглобина, и тогда получается картина (9), какъ при отравленіи нитробензоломъ. Послѣ прибавленія желтаго сѣрнистаго аммонія, полосы въ красной части сейчасъ же измѣняются, оксигемоглобинъ возстановляется, такъ что получается спектръ (10).

Гематинъ.

При отравленіяхъ гидроксиламиномъ образуются въ крови гематинъ и метогемоглобинъ. Кислый гематинъ даетъ слабое поглощеніе въ красной части, вблизи Фрауенгоферовской линіи Е (11); рядомъ съ нимъ остается еще спектръ

оксигемоглобина. Въ толстомъ слоѣ крови эта полоса поглощенія не замѣчается. Далѣе, замѣчаются только полосы поглощенія въ красной части, а остальныя линіи не измѣняются. Наконецъ, извѣстны случаи, гдѣ спектръ крови вообще не виденъ. Тогда пользуются желтымъ сѣрнистымъ аммоніемъ, который постоянно вызываетъ спектръ возстановленнаго гематина, или гемохромогена, дающій весьма ясную широкую полосу поглощенія между обѣими полосами оксигемоглобина. Если гематинъ былъ въ большомъ количествѣ, то въ правой части появляется еще слабая полоса поглощенія (13).

Щелочной гематинъ.

У первой полосы оксигемоглобина появляется еще вторая слабая полоса (12). Если рядомъ съ гематиномъ находится оксигемоглобинъ или метогемоглобинъ, то все-таки послѣ прибавленія сѣрнистаго аммонія появляется замѣтно полоса поглощенія гемохромогена (14).

Гематопорфиринъ.

При растираніи не дающей тейхмановыхъ кристалловъ старой крови съ крѣпкой сѣрной кислотой получается растворъ гематопорфирина.

Кислый гематопорфиринъ показываетъ три полосы поглощенія: первая лежитъ въ оранжевой части вблизи D и характерна для гематопорфирина; вторая слабая полоса переходитъ въ третью, болѣе темную, лежащую въ зеленой части (15). Мутные растворы предварительно фильтруютъ; очень темныя жидкости просвѣтляютъ прибавленіемъ сѣрной кислоты.

Щелочной растворъ гематопорфирина показываетъ четыре полосы поглощенія въ красной, зеленой и синей частяхъ; всѣ онѣ, кромѣ первой, легко замѣтны и въ разбавленныхъ растворахъ.

По Бине[1]) ясность полосы поглощенія въ красной части спектра при отравленіи сѣрнистымъ водородомъ зависитъ отъ количества сѣроводорода, поглощеннаго кровью.

---

1) Pharmaceut. Centralhalle 38, 60. 1897.

Окись углерода. CO.

Окись углерода представляетъ собою газъ безъ запаха, вкуса и безъ цвѣта. Это газообразное соединенiе образуется, помимо неполнаго сгоранiя органическихъ веществъ, также при разныхъ химическихъ процессахъ, какъ напр. при разложенiи желтой кровяной соли сѣрной кислотой:

$$K_4FeCN_6+6H_2SO_4+6H_2O=6CO+2K_2SO_4+3(NH_4)_2SO_4+FeSO_4.$$

При дѣйствiи сѣрной кислоты на щавелевую кислоту также получается въ числѣ прочихъ и CO:

$$C_2H_2O_4=CO+CO_2+H_2O.$$

Угаръ, образующiйся при неполномъ сгоранiи угля, имѣетъ по Biefel и Poleck[1]) слѣдующiй составъ: $CO_2=6{,}75\%$, $CO=0{,}34\%$, $O=13{,}19\%$, $N=79{,}72\%$. Помимо ядовитой окиси углерода здѣсь находится еще углекислота, усиливающая ядовитое дѣйствiе первой. Свѣтильный газъ, добываемый изъ каменнаго угля по Rubener'у содержитъ легкихъ углеводородовъ 36,2%, тяжелыхъ 3,5%, окиси углерода 9,1%, водорода 50,2%.

Угаръ образуется повсюду тамъ, гдѣ углеродсодержащiя вещества сгораютъ при недостаточномъ доступѣ кислорода воздуха. Какъ уже сказано, чистая окись углерода не имѣетъ запаха и вкуса, но обыкновенно къ ней примѣшиваются пригорѣлыя летучiя вещества дыма, которыя народъ привыкъ называть угаромъ. Отравленiя у насъ происходятъ очень часто, благодаря плохому устройству печей, плохимъ печнымъ вьюшкамъ, нехорошо устроеннымъ дымнымъ трубамъ. Carret обратилъ вниманiе на то, что чугунныя печки пропускаютъ окись углерода и могутъ обусловить отравленiя этомъ газомъ. Окись углерода можетъ проникнуть изъ верхнихъ этажей въ нижнiе. Изъ дымогарныхъ трубъ верхнихъ помѣщенiй она проникаетъ въ трубы нижнихъ, здѣсь чрезъ неплотно закрытыя дверцы печей проникаетъ въ самое жилое помѣщенiе и можетъ вызвать отравленiе жильцовъ.

Отравленiя свѣтильнымъ газомъ наблюдаются при от-

---

1) Ueber Kohlendunst u. Leuchtgasvergiftung. Zeitschrift f. Biolog. XVI, 318. 1880.

крытыхъ кранахъ, или при порчѣ газопроводныхъ трубъ; дифундирующій въ землю свѣтильный газъ можетъ проникать довольно далеко, при чемъ способенъ терять свой запахъ. Проходя черезъ щели пола въ жилое помѣщеніе, онъ, благодаря предшествующей потерѣ запаха, можетъ остаться незамѣченнымъ. Отравленія свѣтильнымъ газомъ опаснѣе, чѣмъ отравленія угаромъ, потому что въ первомъ содержится больше окиси углерода.

Открыть окись углерода въ крови можно или химическимъ, или спектроскопическимъ путемъ; послѣдній способъ болѣе удобенъ, такъ какъ опытъ можно производить съ сравнительно малымъ количествомъ крови: для этой цѣли разбавляютъ одну часть крови 100 ч. воды.

Спектроскопическій способъ былъ впервые рекомендованъ Гоппе-Зейлеромъ, а разработанъ Стокесомъ, Лореномъ, Кункеломъ, Гедергольмомъ, Гамагее и многими другими.

Химическія реакціи крови, содержащей окись углерода.

Проба Гоппе-Зейлера съ ѣдкимъ натромъ.

Кровь при смѣшеніи съ равнымъ или двойнымъ объемомъ раствора ѣдкаго натра, удѣльнаго вѣса 1,30, превращается въ черную слизистую массу; послѣ размазыванія на глазированной фарфоровой пластинкѣ тонкимъ слоемъ она имѣетъ зеленобурый цвѣтъ. Отъ дѣйствія щелочи оксигемоглобинъ превращается въ окисгематинъ. Растворъ ѣдкаго натра послѣ смѣшенія съ кровью, содержащей окись углерода, даетъ темнокрасный осадокъ гематина въ соединеніи съ окисью углерода, — размазанная кровь будетъ красная.

Пробы Катагама.

10 куб. ц. 2% раствора крови, содержащей окись углерода, смѣшиваютъ съ 0,2 куб. ц. сѣрнистаго аммонія и 0,2 куб. ц. 30% уксусной кислоты, получается красный осадокъ; если кровь не содержитъ окиси углерода-зеленоватосѣрый осадокъ.

Пробы Кункель-Вельда.

Таннинъ (3% растворъ) съ кровью, содержащей окись углерода, даетъ бѣловатосиній осадокъ, пріобрѣтающій черезъ

нѣсколько часовъ болѣе ясную окраску, которая и не измѣняется въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. Такая же реакція получается при примѣненіи хлористаго цинка, сулемы, хлористой платины, пикриновой кислоты, фенилгидразина и т. д.

Реакція Рубнера.

Кровь съ окисью углерода при взбалтываніи съ свинцовымъ уксусомъ остается окрашенной въ красный цвѣтъ, а нормальная окрашивается въ бурый.

Проба Залѣзскаго.

2 куб. ц. крови, послѣ разбавленія 2 куб. ц. воды и послѣ прибавленія 3 капель раствора сѣрнокислой мѣди, даютъ красный осадокъ, если кровь содержитъ окись углерода, и — зеленобурый, если не содержитъ.

Эйленбергъ просасывалъ чрезъ кровь, содержащую окись углерода, воздухъ, который потомъ пропускалъ чрезъ растворъ хлористаго палладія, изъ раствора выдѣлялся палладій въ видѣ чернаго осадка. Фодоръ же вытѣснялъ окись углерода нагрѣваніемъ крови, пропуская выдѣляющуюся окись углерода тоже чрезъ растворъ хлористаго палладія.

Количественное опредѣленіе окиси углерода.

Фодоръ опредѣляетъ количество окиси углерода по количеству выдѣлившагося палладія:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2.$$

Палладій собираютъ на фильтрѣ, промываютъ водою, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Или же палладій растворяютъ въ царской водкѣ, выпариваютъ и остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ. Жидкость титруютъ растворомъ іодистаго калія, содержащимъ въ 1 литрѣ 1,486 KJ, до появленія помутнѣнія. Каждому куб. ц. іодистаго калія отвѣчаетъ 0,1 куб. ц. окиси углерода. Зная вѣсъ изслѣдованной крови или объемъ испытуемаго воздуха, вычисляютъ процентное содержаніе окиси углерода.

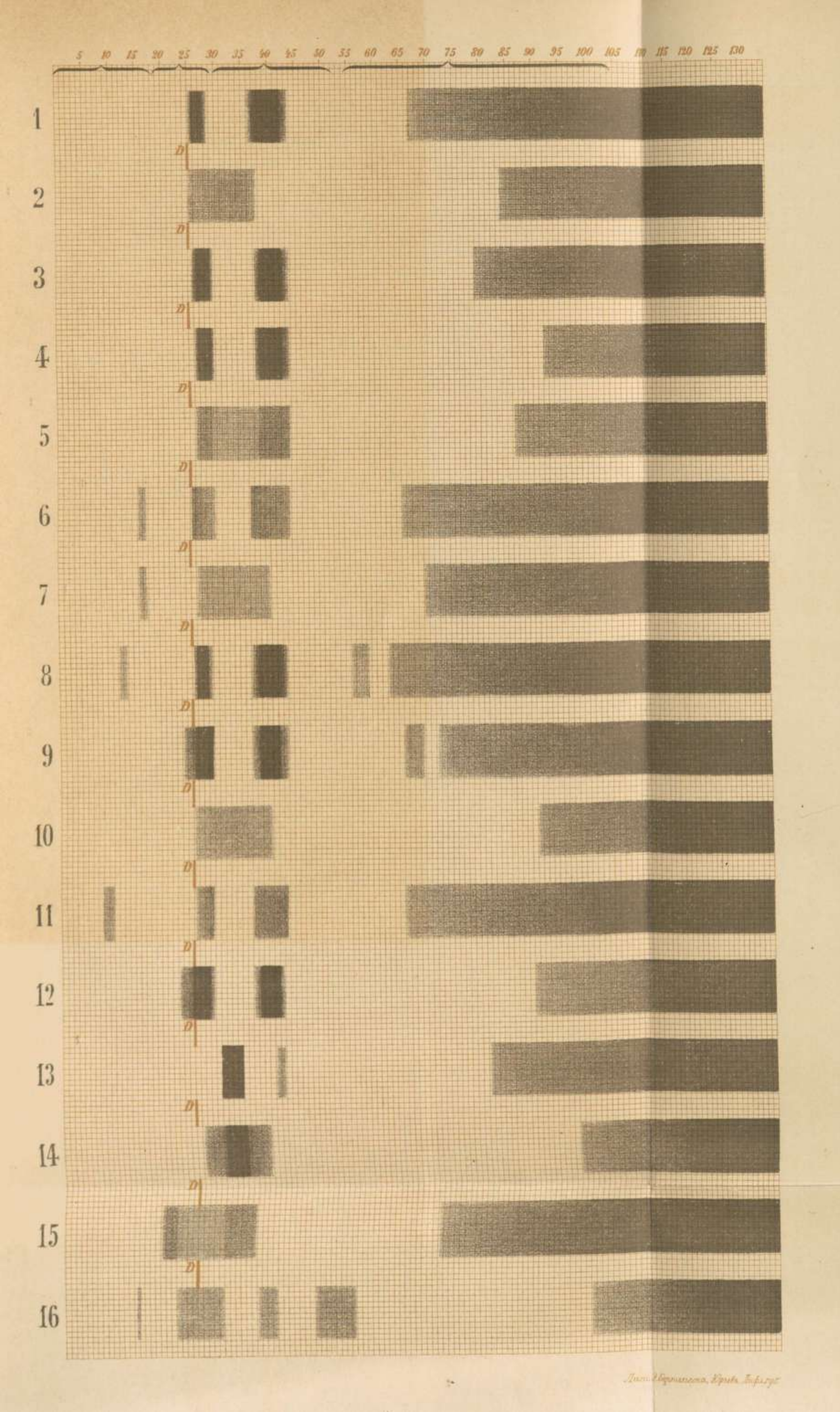
Для открытія окиси углерода въ воздухѣ, воздухъ взбалтываютъ въ большой бутылкѣ съ разбавленной кровью;

изъ послѣдней окись углерода вытѣсняютъ аспираторомъ и пропускаютъ чрезъ растворъ хлористаго палладія; можно эту же кровь изслѣдовать и спектроскопическимъ путемъ. Для предварительнаго опыта Фодоръ совѣтуетъ открыть окись углерода въ воздухѣ посредствомъ полосокъ фильтровальной бумаги, смоченныхъ нейтральнымъ растворомъ хлористаго палладія — 0,2 миллеграмма $Pd\,Cl_2$ на 100 куб. ц. воды. — Десятилитровую бутылку наполняютъ при помощи аспиратора испытуемымъ воздухомъ, вливаютъ въ нее нѣсколько куб. ц. воды и погружаютъ въ бутылку смоченную водою бумажку. Воздухъ, содержащій 0,5 ч. окиси углерода на 1000 ч., окрашиваетъ бумажку по прошествіи нѣсколькихъ минутъ въ чернобурый цвѣтъ, содержащій 0,1 ч. — спустя 2—4 часа, а 0,005 ч. — спустя 12—24 часа.

Спектръ крови.

(Lewin. Archiv. d. Pharmacie 235, 245—255. 1897).

1. Оксигемоглобинъ.
2. Гемоглобинъ.
3. Гемоглобинъ съ окисью углерода.
4. Гемоглобинъ съ окисью углерода и съ возстановл. веществомъ.
5. Гемоглобинъ съ окисью углерода и гемоглобинъ съ кислородомъ послѣ возстановленія.
6. Сульфогемоглобинъ.
7. Сульфогемоглобинъ.
8. Метогемоглобинъ.
9. Щелочной метогемоглобинъ.
10. Метогемоглобинъ послѣ возстановленія.
11. Гематинъ.
12. Гематинъ въ щелочномъ растворѣ.
13. Возстановленный гематинъ-гемохромогенъ.
14. Метогемоглобинъ и гематинъ послѣ возстановленія.
15. Гематопорфиринъ въ кисломъ растворѣ.
16. Гематопорфиринъ въ щелочномъ растворѣ.


5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
D

Приложенiе.

Открытіе щелочей.

Въ животномъ организмѣ находятся калійныя и натровыя соединенія, а при гніеніи бѣлковыя вещества, разлагаясь, образуютъ амміачныя соединенія. Вслѣдствіе этого мы должны доказывать не присутствіе солей, образовавшихся изъ щелочей, но присутствіе самихъ щелочей.

Животные остатки размельчаются и извлекаются нѣсколько разъ крѣпкимъ спиртомъ на холоду. Спиртъ отгоняется, вмѣстѣ съ нимъ въ перегонъ переходитъ и амміакъ, ѣдкіе же кали или натръ находятся въ остаткѣ. Этотъ остатокъ разбавляютъ водою, фильтруютъ и испытываютъ красной лакмусовой бумажкой, или же къ нѣсколькимъ куб. ц. раствора прибавляютъ каплю спиртного раствора фенолъ-фталеина. Къ красному отъ фенолъ-фталеина раствору прибавляютъ избытокъ хлористаго барія; если щелочная реакція зависѣла отъ углекислыхъ солей, то красный растворъ обезцвѣчивается, если же щелочная реакція зависѣла отъ ѣдкихъ щелочей, то красное окрашиваніе остается.

$$Na_2\,CO_3 + Ba\,Cl_2 = 2\,Na\,Cl + Ba\,CO_3\,;$$
$$2\,Na\,OH + Ba\,Cl_2 = 2\,Na\,Cl + Ba\,(OH)_2.$$

Щелочной растворъ насыщаютъ соляной кислотой и для открытія кали прибавляютъ или растворъ хлорной платины, или кобальтово-азотистое соединеніе натрія; для открытія же натра прибавляютъ растворъ пиросурьмянокислаго калія.

Количество щелочи опредѣляется титрованіемъ $^1/_{10}{}^n$ сѣрной кислотой (1 куб. ц. $^1/_{10}{}^n$ $H_2\,SO_4 = 0{,}056$ KOH и 0,040 Na OH). Амміакъ опредѣляется въ спиртовомъ отгонѣ реактивомъ

Несслера или азотнокислой закисью ртути; первый даетъ желтый, а вторая черный осадокъ. Количество амміака опредѣляется слѣдующимъ образомъ: къ отмѣренному объему амміакъ содержащаго перегона прибавляютъ въ избыткѣ опредѣленное количество $^1/_{10}{}^n$ сѣрной кислоты и титруютъ излишекъ кислоты $^1/_{10}{}^n$ ѣдкаго кали. Индикаторомъ служитъ лакмусъ или розоловая кислота, а не фенолъ-фталеинъ.

1 куб. ц. $^1/_{10}{}^n$ $H_2SO_4 = 0{,}017\ NH_3$.

Неорганическія кислоты.

Внутренности или вообще изслѣдуемое вещество мелко изрѣзываются и извлекаются водою въ колбѣ или діализаторѣ; въ первомъ случаѣ отфильтровываютъ, а во второмъ испытываютъ діализатъ синей лакмусовой бумажкой. Куб. ц. раствора метилъ-віолета (1:500) окрашивается отъ нѣсколькихъ куб. ц. фильтрата въ синій цвѣтъ. Изслѣдованія на кислоты обыкновенно производятъ только въ томъ случаѣ, если при вскрытіи были найдены ясные признаки отравленія кислотами, какъ напр. желтыя пятна отъ азотной, бурыя отъ сѣрной и красныя отъ соляной кислоты.

Соляная кислота. Водный растворъ перегоняютъ въ хлоркальціевой или олеонафтевой банѣ до суха и перегонъ изслѣдуютъ на соляную кислоту. Лучше всего во время перегонки перемѣнять пріемники, такъ какъ въ первомъ получается болѣе разбавленная кислота, чѣмъ въ последующихъ. Количественно соляная кислота опредѣляется титрованіемъ съ $^1/_{10}{}^n$ ѣдкаго кали. Нужно помнить, что желудочный сокъ содержитъ 0,1%—0,6% свободной соляной кислоты.

Растворъ азотнокислаго серебра съ соляной кислотой даетъ осадокъ хлористаго серебра, растворимаго въ амміакѣ, синеродистомъ каліи, но нерастворимаго въ азотной кислотѣ.

Азотная кислота. Изслѣдуемое вещество предварительно обрабатываютъ такъ же, какъ это сказано при соляной кислотѣ. Изслѣдованію подвергаютъ перегонъ водной вытяжки. Онъ испытывается въ присутствіи сѣрной кислоты дифенилъ-аминомъ; окрашиваніе въ синій цвѣтъ указываетъ

присутствіе азотной кислоты. Перегонъ, содержащій азотную кислоту, въ присутствіи сѣрной вытѣсняетъ изъ іодистаго калія іодъ, который узнается или крахмальнымъ клейстеромъ, или хлороформомъ. Нѣсколько капель спиртного раствора бруцина (0,1:100) окрашиваютъ жидкость, содержащую азотную кислоту, въ желтый или красный цвѣтъ, въ зависимости отъ количества азотной кислоты.

Количественно опредѣляется титрованіемъ съ $^1/_{10}{}^n$ ѣдкаго кали.

$$1 \text{ куб. } ^1/_{10}{}^n\ KOH = 0{,}063\ HNO_3.$$

Сѣрная кислота. Объектъ изслѣдованія размельчаютъ и извлекаютъ абсолютнымъ спиртомъ. Спиртную вытяжку выпариваютъ на водяной банѣ до густоты сиропа, разбавляютъ водою и нагрѣваютъ для разложенія этилосѣрнокислаго эфира; затѣмъ даютъ жидкости охлаждаться и отфильтровываютъ ее отъ выдѣлившихся органическихъ веществъ, какъ то бѣлка и жира. Фильтратъ испытываютъ растворомъ хлористаго барія, въ присутствіи сѣрной кислоты получается нерастворимый въ водѣ и кислотѣ сѣрнокислый барій. Часть фильтрата въ маленькой ретортѣ нагрѣваютъ съ мѣдными стружками; образующійся ангидридъ сѣрнистой кислоты пропускаютъ въ воду, содержащую нѣсколько кристалликовъ іода. Сѣрнистая кислота окисляется въ сѣрную, которая и открывается обычнымъ образомъ; іодъ при этой реакціи переходитъ въ іодистый водородъ.

Сѣрная кислота открывается лучше всего вѣсовымъ путемъ (стр. 55).

Хлорноватокислое кали $KClO_3$.

Въ организмѣ животныхъ, какъ это доказали Шмидтъ и Маршанъ, хлорноватокислое кали довольно стойко, и эту соль можно открыть въ мочѣ. Если мертвое тѣло начинаетъ разлагаться, то возстановленіе хлорноватокислой соли въ хлористую происходитъ довольно быстро, какъ это показали опыты Бишофа[1]).

---

1) Ber. d. deut. chem. Gesellsch. **16**, 1343. 1883.

Для открытія бертолетовой соли испытуемое вещество подвергаютъ діализу при помощи воды. Водяную жидкость (вытяжку) сначала сгущаютъ на водяной банѣ, а потомъ оставляютъ для кристаллизаціи при обыкновенной температурѣ. Если нужно, перекристаллизовываютъ нѣсколько разъ изъ горячей воды.

Къ нѣсколькимъ куб. ц. раствора прибавляютъ разбавленной сѣрной кислоты и раствора индиго до ясно синяго окрашиванія и по каплямъ сѣрнистую кислоту, причемъ синій растворъ или обезцвѣчивается, или дѣлается желтымъ или зеленоватымъ.

Растворъ съ азотнокислымъ серебромъ и азотной кислотой при нагрѣваніи выдѣляетъ хлористое серебро.

При смѣшеніи раствора бертолетовой соли съ растворомъ іодистаго калія и химически чистой соляной кислоты выдѣляется іодъ.

Моча отравленныхъ бертолетовой солью окрашена въ темный или бурый, иногда даже черный, цвѣта.

Антипиринъ $C_{11} H_{12} N_2 O$.

Антипиринъ легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, хлороформѣ и 50 ч. эфира; плавится онъ при 113°. Изъ внутренностей или вообще изъ испытуемаго объекта онъ извлекается по способу Стаса-Отто. Такъ какъ соли антипирина легко диссоціируютъ, то его уже изъ виннокислыхъ жидкостей можно извлекать эфиромъ, но лучше всего извлекать хлороформомъ изъ щелочной жидкости. Водный растворъ антипирина горькаго вкуса, при нагрѣваніи воднаго раствора съ растворомъ хлористаго золота и амміачнаго серебра, эти металлы возстановляются.

Растворъ таннина даетъ съ растворомъ антипирина бѣлый осадокъ. Водный растворъ антипирина послѣ прибавленія раствора азотистокислаго калія и разбавленной сѣрной кислоты даетъ зеленое или синеватое окрашиваніе.

Водный растворъ антипирина съ каплей нейтральнаго раствора полуторахлористаго желѣза даетъ красное окрашиваніе, переходящее отъ капли разбавленной сѣрной кислоты въ желтое. Крѣпкій растворъ антипирина въ водѣ послѣ

прибавленія капли дымящейся азотной кислоты окрашивается въ зеленый цвѣтъ, который переходитъ, послѣ нагрѣванія и дальнѣйшаго прибавленія азотной кислоты, въ красный.

Моча человѣка послѣ принятія пирамидона (диметиламиноантипиринъ) окрашивается въ пурпуровокрасный цвѣтъ, при стояніи такой мочи выдѣляются красные игольчатые кристаллики[1]) рубазоновой кислоты, растворимые въ эфирѣ, уксусномъ эфирѣ и хлороформѣ. Пирамидонъ даетъ тѣ же реакціи, какъ и антипиринъ.

Антифебринъ C_8H_9NO.

Антифебринъ извлекается изъ кислой жидкости эфиромъ по способу Стаса-Отто. Плавится антифебринъ при 113°—114°, растворяется въ 320 ч. холодной и 22 ч. горячей воды, въ 35 ч. спирта. Въ эфирѣ и хлороформѣ онъ растворяется легко. При нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго натра омыляется и даетъ анилинъ и уксусную кислоту, понятно, въ видѣ уксуснокислаго натра.

Антифебринъ разлагается въ животномъ организмѣ и, по всей вѣроятности, переходитъ въ мочу въ видѣ ацетиламино-фенольнаго соединенія съ сѣрной кислотой. Это соединеніе открывается въ мочѣ при помощи индофенольной реакціи. Мочу (500 куб. ц.) кипятятъ нѣсколько минутъ съ крѣпкой соляной кислотой (10 куб. ц.), пересыщаютъ растворомъ углекислаго натра и извлекаютъ послѣ охлажденія эфиромъ. Эфирную вытяжку испаряютъ и въ остаткѣ получаютъ масляныя капли p. аминофенола, который даетъ индофенольную реакцію.

Открывается антифебринъ[2]) слѣдующими реакціями. Нагрѣваютъ антифебринъ съ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали и каплею хлороформа, получается запахъ изонитрила.

Послѣ нагрѣванія антифебрина съ 2 куб. ц. крѣпкой соляной кислоты и послѣ прибавленія къ охлажденному рас-

---

1) Yaffe. Ber. d. deut. Chem. Gesells, **34**, 2737. 1901.

2) Нѣкоторыя другія реакціи приведены въ сообщеніяхъ Schaer. Archiv. d. Pharmacie **232**, 249. 1894; Tafel Berl. Ber. **25**, 412. 1892.

твору 2—4 куб. ц. насыщеннаго раствора карболовой кислоты получается отъ нѣсколькихъ капель раствора хлориновой извести грязнофіолетовое окрашиваніе, которое отъ амміака переходитъ въ индиговое синее.

Антифебринъ разлагается соляной кислотой, образуя солянокислый анилинъ, который окисляется хлориновой известью въ p. аминофенолъ; послѣдній съ феноломъ даетъ индофенолъ. Фенацетинъ даетъ тѣ же реакціи, что и антифебринъ.

Сантонинъ $C_{15}H_{18}O_3$.

Сантонинъ представляетъ собою лактонъ нафталиноваго ряда; получается это горькое вещество изъ корзиночекъ Artemisia maritima, хотя встрѣчается еще и въ корзинкахъ Artemisia gallica. Онъ образуетъ кристаллы, плавящіеся, при 170° и желтѣющіе отъ дѣйствія свѣта; они оптически дѣятельны и вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво, въ водѣ растворяются только 1:5000 ч., въ 3 ч. кипящаго и 44 ч. холоднаго спирта, въ 125 ч. холоднаго эфира, въ 4 ч. хлороформа. Весьма мало сантонинъ растворяется въ петролейномъ эфирѣ, зато легко въ уксусной кислотѣ, въ крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ, въ жирныхъ и эфирныхъ маслахъ. Въ щелочахъ и въ растворахъ углекислыхъ солей сантонинъ растворяется съ образованіемъ солей сантоновой кислоты. Для судебнохимическаго открытія спиртныя вытяжки, полученныя по Стасъ-Отто, выпариваются на водяной банѣ и обрабатываются небольшимъ количествомъ свѣже гашеной извести, размѣшанной въ кашицу. Смѣсь по прибавленіи воды нагрѣваютъ на водяной банѣ и жидкость фильтруютъ еще горячею. Фильтратъ, содержащій кальціевую соль, выпаривается на водяной банѣ почти до суха, разлагается разбавленной соляной кислотой и извлекается хлороформомъ. Остатокъ послѣ испаренія хлороформа изслѣдуется на присутствіе сантонина. Общеупотребляемые осадочные реактивы не даютъ съ сантониномъ осадковъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ сантонинъ безъ окрашиванія раствора, но послѣ нагрѣванія послѣдній получаетъ красножелтый цвѣтъ.

Крѣпкій спиртной растворъ ѣдкаго кали или натра окрашивается кристалликомъ сантонина въ кирпичнокрасный цвѣтъ.

Горячій сѣрнокислый растворъ сантонина съ каплей раствора полуторахлористаго желѣза даетъ фіолетовое окрашиваніе. Спиртный растворъ очень горекъ, водный же растворъ послѣ фильтраціи не имѣетъ горькаго вкуса.

Сульфоналъ и Тріоналъ.

Сульфоналъ — $(CH_3)_2\,C\,(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ — плавится при 125°—126°, тріоналъ — $(C_2H_5)\,(CH_3)\,C\,(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ — при 76°, первый растворяется въ 500 ч., второй въ 320 ч. холодной воды, оба весьма легко растворяются въ горячемъ спиртѣ и холодномъ хлороформѣ, менѣе легко въ эфирѣ. Растворъ сульфонала не имѣетъ вкуса, а тріонала — горькій. То и другое соединенія весьма постоянны, могутъ быть открыты въ мочѣ, которая при принятіи большихъ количествъ сульфонала или тріонала бываетъ окрашена отъ гематопорфирина въ красный цвѣтъ. Оба вещества при судебнохимическомъ изслѣдованіи открываются однимъ и тѣмъ же способомъ. Органическія вещества извлекаются горячимъ спиртомъ, спиртныя вытяжки сгущаются выпариваніемъ и для очистки сульфонала и тріонала обрабатываются горячей водою; послѣ охлажденія воднаго раствора выдѣляются и сульфоналъ и тріоналъ. Повторной перекристаллизаціей изъ спирта они легко могутъ быть добыты въ совершенно чистомъ видѣ.

При нагрѣваніи этихъ соединеній съ углемъ или съ синеродистымъ каліемъ въ сухой узкой пробиркѣ получается запахъ меркаптана. Сплавъ съ синеродистымъ каліемъ послѣ растворенія и подкисленія разбавленной соляной кислотой окрашивается полуторахлористымъ желѣзомъ въ красный цвѣтъ, вслѣдствіе образованія роданистаго желѣза. При подкисленіи соляной кислотой раствора сплава сульфонала или тріонала съ гидратомъ барія осаждается сѣрнокислый барій.

Мочу выпариваютъ до суха и нѣсколько разъ извлекаютъ безводнымъ эфиромъ, на 50—100 гр. сухого остатка

берутъ около 500 куб. ц. эфира; эфирныя вытяжки сгущаютъ отгонкою эфира до половины или одной трети его первоначальнаго объема и обрабатываютъ 30 куб. ц. 10% раствора ѣдкаго натра для растворенія загрязненій. Очищенныя эфирныя вытяжки выпариваютъ на водяной банѣ до суха и подвергаютъ изслѣдованію на сульфоналъ и тріоналъ. Оба названныя вещества можно также открыть въ мочѣ и спектроскопическимъ путемъ, изслѣдуя мочу на присутствіе гематопорфирина. Къ полулитру мочи прибавляютъ по каплямъ раствора ѣдкаго кали до щелочной реакціи и осаждаютъ гематопорфиринъ смѣсью равныхъ объемовъ 10% раствора хлористаго барія и гидрата барія. Полученный осадокъ баріеваго соединенія гематопорфирина обрабатываютъ горячимъ спиртомъ, подкисленнымъ разбавленной сѣрной кислотой. Спиртная вытяжка показываетъ въ спектроскопѣ двѣ полосы поглощенія, характерныя для кислаго гематопорфирина. Послѣ насыщенія кислой жидкости избыткомъ амміака получаются четыре полосы поглощенія щелочного гематопорфирина[1]). Хлороформомъ изъ спиртного раствора послѣ прибавленія воды извлекается гематопорфиринъ. Нужно отмѣтить, что гематопорфиринъ встрѣчается иногда въ нормальной мочѣ человѣка, а также при нѣкоторыхъ болѣзняхъ.

Мышьякъ въ человѣческомъ и животномъ организмѣ.

Готье[2]) показалъ, что въ органахъ человѣка и животныхъ нормально находится мышьякъ. Хотя онъ и утверждаетъ, что этотъ металлоидъ содержится только въ весьма малыхъ количествахъ, тѣмъ не менѣе это открытіе несомнѣнно имѣетъ громадное значеніе для судебной химіи.

Но Гельдемозеръ[3]) и Цимке[4]) оспариваютъ это, потому что

1) Baumann-Kast, Zeitschrift f. physiolog. Chem. **14**, 52. 1889. Salkowski **15**, 130. 1890. Garrod-Hopkins, Britisch medical Journal **2**, № 9. 1896. Maradon de Montyel, Annales de la société médic-psychol. **47**, 495. 1898.

2) Compt. rend. **129**, 929, 936. 1899, **130**, 284. 1900.

3) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **33**, 329—344. 1901.

4) Vierteljahrsschrift d. gerichtl. Med. in öffentlich. Sanitätswesen. **23**, 51—60. 1902.

не могли открыть мышьяка. Первый разрушилъ органическія вещества по Готье и нашелъ крупные недостатки въ способѣ его: конецъ окисленія органическихъ веществъ узнается трудно. Окисленіе осадка мышьяка съ гидратъ-окисью желѣза только азотной кислотой, что дѣлаетъ Готье, а не сплавленіемъ съ содою и селитрой, недостаточно. Растворъ содержитъ органическія вещества, которыя потомъ даютъ въ возстановительной трубкѣ Марша при накаливаніи налетъ угля, симулирующій налетъ мышьяка. Далѣе, онъ получилъ отрицательные результаты при изслѣдованіи нуклеиновыхъ остатковъ послѣ искусственнаго перевариванія щитовидныхъ железъ.

Цимке разрушалъ органическія вещества по способу Готье, Никитина-Щербачева, Фрезеніуса-Бабо, Неймана: онъ пытался открывать мышьякъ также біологическимъ путемъ по способу Гозіо-Абель, Буттенберга. Предпочтеніе онъ отдаетъ способу Неймана и пришелъ къ отрицательнымъ выводамъ относительно присутствія мышьяка въ животномъ организмѣ. Черни[1]) въ своемъ изслѣдованіи нашелъ, что дѣйствительно въ минимальныхъ количествахъ мышьякъ иногда находится въ животномъ организмѣ, но что $^{1}/_{100}$ миллеграмма, какъ это приблизительно было найдено, не играетъ ровно никакой роли.

Пока этотъ вопросъ не будетъ выясненъ подробно, и пока не будетъ разработано примѣненіе способа Готье, до тѣхъ поръ увлекаться этимъ открытіемъ было бы преждевременно. Сомнѣніе можетъ возникать только тогда, когда находятъ весьма ничтожныя количества, что вызываетъ субъективизмъ, который не долженъ имѣть мѣста въ судебной химіи. Эти ничтожные налеты, которые получаются изъ сотой или тысячной доли миллеграмма мышьяка въ возстановительной Маршевой трубкѣ — а Готье пользуется этимъ приборомъ — чуть замѣтны глазомъ, а убѣдительно испытать ихъ реактивами, какъ сѣрнистымъ водородомъ,

1) Zeitschrift f. physiologische Chemie, **34**, 408—416. 1902. Bertrand, подтверждающій присутствіе мышьяка въ организмѣ животныхъ и человѣка (Annal. chim. analyt. 8, 361—369; 415—421. 1903), рекомендуетъ свой способъ разрушенія органическихъ веществъ и особый видоизмѣненный приборъ Марша.

іодомъ, кислородомъ, жавелевымъ растворомъ, азотной кислотой, едва ли возможно.

Повидимому сказанное Tschirch'омъ (Das Kupfer vom Standpunkt der gerichtl. Toxokologie u. Hygiene. Stuttgart, 1893) про мѣдь — „Kupfer ist in den letzten Jahrzehnten fast überall da gefunden worden, wo man darnach suchte, grosse Mengen des zu untersuchenden Objects in Arbeit nahm und die empfindlichsten Reagentien anwandte. Sein ubiquistisches Vorkommen ist bewiesen" — одинаково относится въ настоящее время и къ мышьяку. Тамъ, гдѣ количество мышьяка такъ мало, что невозможно будетъ точно сказать, дѣйствительно ли произошло образованіе налета отъ мышьяка или нѣтъ, равно какъ и во всѣхъ иныхъ подобныхъ случаяхъ, мы должны руководствоваться правиломъ закона: „лучше признаться въ невозможности произвести рѣшительное заключеніе, нежели затмевать и запутывать дѣло неосновательнымъ мнѣніемъ".

Открытіе мышьяка біологическими реакціями.

Гозіо[1]) доказалъ, что плѣсневые грибки въ благопріятной средѣ могутъ образовывать летучія мышьяковистыя соединенія съ запахомъ чеснока. Особенно хорошо этотъ запахъ замѣчается при жизнедѣятельности Penicillium brevicaule, запахъ ощущается въ присутствіи даже 0,00001 гр. мышьяковистой кислоты. Впослѣдствіи Массенъ[2]) показалъ, что подобный чесночный запахъ образуется и отъ дѣйствія этихъ грибковъ на соединенія телура и селена; сѣрнистыя соединенія и соединенія сурьмы, висмута и фосфора такого запаха не даютъ. По Бичинелли[3]) образующееся соединеніе есть діэтилъ-арсинъ; пропуская выдѣляющійся газъ чрезъ растворъ сулемы, онъ получалъ кристаллическій осадокъ двойного соединенія $AsH (C_2 H_5)_2 + 2 Hg Cl_2$. Далѣе былъ еще произведенъ цѣлый рядъ опытовъ Абелемъ и Буттенбергомъ[4]), указаніемъ которыхъ мы здѣсь только и ограничимся.

1) Rivista d'igiene e sanita publica 201. 1892.
2) Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsanst. 18, 475. 1902.
3) Chemisches Centralblatt. II, 1067, 1110. 1900.
4) Zeitsch. f. Hygiene 32, 440. 1899.

Опыты съ Penicillium brevicaule и другими грибками имѣютъ большее значеніе для гигіенистовъ, чѣмъ для судебнаго химика. Первому объясняется возможность отравленія обоями въ сырыхъ помѣщеніяхъ. Судебному химику, работающему большей частью съ разлагающимися вонючими массами, едва ли возможно пользоваться содѣйствіемъ этихъ грибковъ; кромѣ того его способы болѣе убѣдительны и наглядны, чѣмъ чесночный запахъ выдѣляющагося мышьяковистаго соединенія.

Біологическое открытіе крови.

Допустимъ, мы опредѣлили посредствомъ спектроскопа или кристалликовъ Тейхмана, что пятна или жидкость содержатъ кровь; возникаетъ вопросъ, будетъ эта кровь человѣка или кровь животнаго. Для свѣжей крови, гдѣ форма кровяныхъ шариковъ не разрушена, опредѣляютъ размѣръ ихъ; по Кюстеру[1]) поперечникъ каждаго шарика равняется 6, 5,—8 микромиллиметрамъ. Но въ засохшей крови, или въ крови, разбавленной водою, невозможно опредѣлять величину шариковъ, такъ какъ форма ихъ разрушена. Слѣдовательно вопросъ о томъ, содержитъ испытуемое вещество человѣческую кровь или нѣтъ, остается открытымъ. Въ настоящее время сдѣланы попытки рѣшить этотъ вопросъ. Bordet[2]), пользуясь данными Belfante и Carbone[3]), нашелъ, что, при впрыскиваніи въ продолженіе нѣкотораго времени морской свинкѣ дефибрированной кровяной сыворотки кролика, впослѣдствіи кровяная сыворотка такой морской свинки способна вызывать осадки въ кровяной сывороткѣ кролика. Приписываетъ онъ это свойство ферменту гемолизину, который растворяетъ кровяные шарики. Обыкновенно сыворотку кролика впрыскивали въ брюшную полость морской свинки.

Уленгутъ[4]), Вассерманъ-Шютца[5]) примѣняли это явленіе

---

1) Küster. Zeitschrift f. angewandte Chem. **15**, 1317. 1902.
2) Annal. de l'Inst. Pasteur. **12**, 886. 1898; **13**, 225, 273. 1900; **14**, 257. 1901.
3) Gion. della Rei Acad. de Medic. de Torino **8**, 301. 1898.
4) Deut. Med. Wochenschrift **26**, 734. 1900; **27**, 82. 1901.
5) Berl. klinische Wochenschrift. 93. (№ 7) 1901.

для открытія человѣческой крови: впрыскивая сыворотку человѣческой крови кроликамъ и дефибринируя эту кровь, они получили сыворотку, годную для реакціи. Вассерманъ даже утверждаетъ, что кровь, лежавшая въ продолженіе нѣсколькихъ недѣль въ засохшемъ состояніи, можетъ давать ясные осадки съ такой сывороткой. Donne[1]) совѣтуетъ производить опытъ слѣдующимъ образомъ: приблизительно однопроцентный растворъ крови фильтруютъ и два куб. ц. этого фильтрата переливаютъ въ маленькую пробирку, разбавляютъ равнымъ объемомъ раствора хлористаго натрія, содержащаго въ два раза больше хлористаго натрія, чѣмъ обыкновенный физіологическій, и прибавляютъ шесть капель сыворотки; смѣсь оставляютъ въ термостатѣ при 37° С.; черезъ нѣсколько минутъ уже получается помутнѣніе или хлопьевидные осадки.

Миновици[2]), большимъ сторонникомъ этой реакціи, былъ сдѣланъ на послѣднемъ съѣздѣ естествоиспытателей въ Берлинѣ докладъ по этому вопросу; изъ доклада можно сдѣлать тотъ выводъ, что, несмотря на всю убѣдительность метода, которую хотѣлъ доказать докладчикъ, самъ методъ и опыты его еще требуютъ весьма серьезной и основательной разработки, что и подтверждается докладомъ Партейла[3]) на собраніи нѣмецкихъ химиковъ въ Боннѣ и преніями послѣ этого доклада.

Открытіе спермы химическимъ путемъ.

Флорансъ[4]) для открытія человѣческой спермы предлагаетъ растворъ іода въ іодистомъ каліи, въ присутствіи котораго сперма даетъ золотистые кристаллики, похожіе по

1) Münchner Med. Wochenschrift 533. 1901.

2) Ber. d. deut. pharmaceut. Gesellsch. **13**, 274. 1903.

3) Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.-Genussmittel. **6**, 932. 1903.

Довольно подробна приведена литература этого вопроса въ диссертаціи Г. Д. Бѣлоновскаго. О вліяніи впрыскиваній разныхъ дозъ гемолитич. сыворотки etc. Петербургъ 1902 г.

4) Florencè. Du sperme et des taches de sperme en médicine legale. Arch. d'Anthropol. crim. 417, 520. 1895; 146, 249. 1896. Впослѣдствіи авторъ написалъ монографію подъ такимъ же названіемъ.

своей формѣ на кристаллы Тейхмана. Реактивъ Флоранса имѣетъ слѣдующій составъ: іода 2,54 гр., іодистаго калія 1,65 гр. и воды 30,0 гр. Это интересное открытіе вызвало много повѣрочныхъ изслѣдованій; скоро было найдено, что эти кристаллики представляютъ собою іодистое соединеніе холина, а не вириспермина или, какъ предполагаютъ, Киппенбергеръ[1]) и Бинда соединенія креатинина или креатина. Такъ какъ холинъ весьма распространенъ въ природѣ, то, понятно, эти кристаллики имѣютъ малое значеніе при судебно-химическомъ открытіи спермы; присутствіе спермы является несомнѣннымъ только тогда, когда при микроскопическомъ изслѣдованіи найдены цѣльные живчики.

Б. Фишеръ[2]) совѣтуетъ для открытія живчиковъ кусочки матеріи, на которой находятся подозрительныя пятна, вырѣзать, слабо смочить водою и оставлять во влажной камерѣ, а потомъ снять разбухшую массу. Или-же пятна снимаютъ осторожно препарировочной иголкой или препарировочнымъ ножемъ, переносятъ на объективное стеклышко, размачиваютъ водою, послѣ фиксаціи и окрашиванія гемотоксилиномъ или фуксиномъ разсматриваютъ подъ микроскопомъ.

---

1) Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahr.-Genussmitt. I, 601. 1898. Подробное указаніе литературы и т. д. мы находимъ въ статьѣ Н. Брокаріуса. N. Brocarius. Zur Kentniss der Substanz, welche die Bildung von Florencèschen Krystallen bedingt. Zeitschrift f. physiolog. Chemie 24, 339. 1901/1902. Предварительное сообщеніе было напечатано Н. С. Бокаріусомъ на русскомъ языкѣ въ Вѣстникѣ общественной гигіены etc. Кристаллы Florence'a и ихъ судебно-медицинское значеніе. 1061. 1900.

2) Prof. B. Fischer. Jahres-Ber. d. chem. Untersuchungs-Anstalt. Breslau 59. 1901.

Литература.

1. G. Baumert. Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Halle 1889. 1893.
2. G. Dragendorff. Die gerichtlich chemische Ermittlung von Giften. Göttingen 1895.
3. R. Otto. Anleitung zur Ausmittlung der Gifte. Braunschweig 1896.
4. C. Kippenberger. Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen etc. Berlin 1897.
5. Bruoardel-Ogièr. Le Laboratoire de toxicologie, methodes d' expertises toxiologiques, travaux du laboratoire. Paris 1891.
6. Chapuis. Précis de Toxicologie 2. edit. Paris 1889.
7. Ogier. Traité de chimie toxicologique. Paris 1899.
8. Lafon. De la toxicologie en Allemagne et en Russie. Paris 1885.
9. Chittenden. Signific. of the absorption and elimination of poisons in medico-legal cases. New-Jork 1884.
10. Траппъ. Наставленіе для судебно-химическаго изслѣдованія ядовъ. С. Петербургъ 1877.
11. v. Jaksch. Vergiftungen. Wien 1897.
12. R. Kobert. Compend. der prakt. Toxicologie. Stuttgart 1894 и 1903.
13. R. Kobert. Lehrbuch der Intoxicationen Bd. I. Stuttgart 1902 и предшедшее изданіе. 1893 г.
14. Loew. Ein natürliches System der Giftwirkung. München 1893.
15. Guareschi-Kunz-Krause. Einführung in das Studium der Alkaloide. Berlin 1897.
16. Pictet-Wolfenstein. Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution. Berlin 1900.
17. Schmidt. Ueber die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. Stuttgart 1900.
18. Van Rijn. Glycoside. Berlin 1900.

19. Mauch. Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats. Strassburg 1898.
20. Nickel. Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Berlin 1897.
21. Springer. Der Alkaloidnachweis. Berlin 1902.
22. Sachs. Die Kohlenoxyd-Vergiftung. Braunschweig 1900.
23. H. Kobert. Das Wirbeltierblut in mikrokrystallographischer Hinsicht. Stuttgart 1901.
24. Guareschi-Mosso. Les Ptomaines. Turin 1883.
25. Gautier. Les Toxines microbiennes et animales. Paris 1896.
26. Brieger. Ptomaine I, II, III. Berlin 1885, 1886, 1890.
27. A. C. Farquharson. Ptomaines and other animal alkaloides. Bristol-London 1892.
28. C. Oppenheimer. Toxine u Antitoxine. Jena 1904.
29. Graebner. Beiträge zur Kentniss der Ptomaine. Dorpat 1882,
30. Wiebecke. Geschichtliche Entwickelung unserer Kentniss der Ptomaine und verwandter Körper. Frankfurt 1886.
31. Косоротовъ. Къ вопросу о гнилостномъ отравленіи. Диссер. С. Петербургъ 1888.

Оглавленіе.

И. В. Шиндельмейзеръ. Нѣкоторые методы судебно-химическаго анализ

И. В. Шиндельмейзеръ.

Hochgeehrtem Herrn Professor Dr. C. Dehio vom Verf. überreicht

Нѣкоторые методы

судебно-химическаго анализа.

(Съ рисунками и таблицей.)



Юрьевъ.
Типографія К. Маттисена.
1904.